

TRẦN MINH HOÀNG



CÔNG NGHỆ MẠ ĐIỆN



NHÀ XUẤT BẢN
KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT



Pgs , Pts **TRẦN MINH HOÀNG**

Công nghệ MẠ ĐIỆN



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

Hà Nội , 1998

LỜI NÓI ĐẦU

Tài liệu về công nghệ mạ điện vẫn đang là điều khát khao đối với nhiều người trong ngành ở cả lĩnh vực trực tiếp sản xuất hay nghiên cứu, thiết kế cho đến các học sinh, sinh viên đang mong muốn theo đuổi ngành nghề này. Cuốn **Công nghệ mạ điện** ra đời nhằm đáp ứng phần nào nhu cầu đó.

Để phục vụ rộng rãi mọi đối tượng, **Công nghệ mạ điện** đã chọn cách trình bày đơn giản, dễ hiểu, phổ cập, giúp người đọc có thể làm theo và đạt được kết quả thỏa đáng. Trước một vấn đề kỹ thuật, sách sẽ cung cấp nhiều thông tin, nhiều phương án khác nhau, trong đó có cả những thông tin mới nhất, để người dùng có thể chọn lựa, vận dụng cho phù hợp với hoàn cảnh và yêu cầu riêng của mình. **Công nghệ mạ điện** cũng đặc biệt chú ý đến những kỹ thuật hoàn thiện lớp mạ để tăng độ bền, tăng tính trang sức và thay đổi màu sắc làm cho hình thức các lớp mạ thêm phong phú.

Hy vọng **Công nghệ mạ điện** sẽ có nhiều điều hữu ích đối với các bạn trong công việc sản xuất, nghiên cứu, thiết kế cũng như học tập của mình.

Chắc hẳn **Công nghệ mạ điện** còn nhiều điều thiếu sót, rất mong được nhiều độc giả góp ý.

Nhà giáo ưu tú ,

Pgs, Pts **Trần Minh Hoàng**

MỤC LỤC

	<i>Trang</i>
<i>Lời nói đầu</i>	3
<i>Mục lục</i>	4
Chương 1. Phân loại các lớp mạ	7
Chương 2. Gia công cơ học bề mặt trước khi mạ	11
2.1. Mài và đánh bóng	11
2.2. Quay	19
2.3. Xóc, Phun	21
Chương 3. Tẩy dầu mỡ hóa học và điện hóa	24
3.1. Tẩy dầu mỡ bằng dung môi hữu cơ	24
3.2. Tẩy dầu mỡ hóa học	26
3.3. Tẩy dầu mỡ điện hóa	29
3.4. Tẩy sạch trong siêu âm	31
3.5. Xác định độ sạch sau tẩy dầu mỡ	32
Chương 4. Tẩy gỉ hóa học và điện hóa	33
4.1. Tẩy gỉ kim loại đen	33
4.2. Tẩy gỉ kim loại màu	39
4.3. Hoạt hóa bề mặt kim loại	43
4.4. Thụ động tạm thời	44
4.5. Rửa và nước rửa	44
Chương 5. Tẩy bóng hóa học và điện hóa	47
Chương 6. Khái niệm cơ bản về mạ điện	50
6.1. Cơ sở chung	50
6.2. Thành phần dung dịch và chế độ mạ	56
6.3. Anot	60
Chương 7. Mạ kẽm	62
7.1. Mạ kẽm từ dung dịch sunfat	62
7.2. Mạ kẽm từ dung dịch floborat	64
7.3. Mạ kẽm từ dung dịch xyanua	66
7.4. Mạ kẽm từ dung dịch amoni clorua	68
7.5. Mạ kẽm từ dung dịch zincat	70
7.6. Mạ kẽm từ dung dịch pyrophotphat	72
7.7. Hoàn thiện lớp mạ kẽm	73
7.8. Bóc lớp mạ kẽm hỏng	78
Chương 8. Mạ cadimi	79
8.1. Mạ cadimi từ dung dịch sunfat	80
8.2. Mạ cadimi từ dung dịch floborat	82
8.3. Mạ cadimi từ dung dịch xyanua	83
8.4. Mạ cadimi từ các dung dịch khác	86
8.5. Hoàn thiện lớp mạ cadimi	89
8.6. Bóc lớp mạ cadimi hỏng	91

Chương 9. Mạ thiếc	92
9.1. Mạ thiếc từ dung dịch axit	93
9.2. Mạ thiếc từ dung dịch pyrophotphat	98
9.3. Mạ thiếc từ dung dịch stanat	99
9.4. Mạ thiếc hóa học	104
9.5. Hoàn thiện lớp mạ thiếc	104
9.6. Bóc lớp mạ thiếc hỏng	106
Chương 10. Mạ chì	107
10.1. Mạ chì từ dung dịch floborat	108
10.2. Mạ chì từ dung dịch flosilicat	109
10.3. Mạ chì từ dung dịch phenolsunfonat	110
10.4. Mạ chì từ dung dịch sunfamat	111
10.5. Mạ chì từ dung dịch kiem	112
Chương 11. Mạ đồng	114
11.1. Mạ đồng trong các dung dịch axit	115
11.2. Mạ đồng trong các dung dịch phức chất	119
11.3. Các quá trình mạ đồng đặc biệt	123
11.4. Hoàn thiện lớp mạ đồng	125
11.5. Bóc lớp mạ đồng hỏng	128
Chương 12. Mạ kẽm	130
12.1. Đặc điểm của mạ kẽm	132
12.2. Các dung dịch mạ kẽm	134
12.3. Mạ kẽm nhiều lớp	140
12.4. Mạ kẽm đặc biệt	143
12.5. Mạ kẽm hóa học	146
12.6. Hoàn thiện lớp mạ kẽm	149
12.7. Bóc lớp mạ kẽm hỏng	150
12.8. Kiểm tra dung dịch mạ kẽm bằng bình Hull	151
Chương 13. Mạ sắt	153
Chương 14. Mạ crom	158
14.1. Các loại lớp mạ crom	159
14.2. Đặc điểm quá trình mạ crom	160
14.3. Cấu tạo và tính chất lớp mạ crom	161
14.4. Các dung dịch mạ crom	163
14.5. Mạ crom xốp	169
14.6. Pha chế dung dịch và vận hành bể mạ	170
14.7. Bóc lớp mạ crom hỏng	172
Chương 15. Mạ kim loại quý và hiếm	173
15.1. Mạ bạc	173
15.2. Mạ vàng	179
15.3. Mạ rodi	183
15.4. Mạ bạch kim	185
15.5. Mạ paladi	186
15.6. Mạ indi	188

15.7. Mạ ruteni	189
Chương 16. Mạ lên chất dẻo	190
16.1. Những yêu cầu về chất dẻo để mạ hóa học và điện hóa	190
16.2. Gia công bề mặt chất dẻo	191
16.3. Tạo bề mặt có hoạt tính xúc tác	193
16.4. Mạ hóa học tạo lớp dẫn điện	194
16.5. Mạ điện để tăng chiều dày	199
Chương 17. Mạ hợp kim	200
17.1. Hợp kim đồng thau Cu-Zn	201
17.2. Hợp kim đồng thanh Cu-Sn	204
17.3. Hợp kim Sn-Pb	207
17.4. Hợp kim Sn-Ni	209
17.5. Hợp kim Zn-Cd	210
17.6. Hợp kim Ni-Fe	211
Chương 18. Oxy hóa nhôm, mague, thép và hợp kim của chúng	213
18.1. Oxy hóa nhôm và hợp kim nhôm	213
18.2. Oxy hóa mague và hợp kim mague	216
18.3. Oxy hóa thép và gang	217
Chương 19. Photphat hóa	221
19.1. Tính chất và ứng dụng	221
19.2. Photphat hóa kim loại đen	222
19.3. Photphat hóa kim loại màu	226
19.4. Nâng cao tính bảo vệ cho màng photphat	228
Chương 20. Sơn điện di	229
20.1. Nguyên tắc của phương pháp sơn điện di	229
20.2. Nguyên tắc sơn lót điện di trong công nghiệp ô tô	230
20.3. Công nghệ sơn lót điện di	231
Chương 21. Làm sạch nước thải	233
21.1. Làm sạch nước thải xyanua bằng phương pháp hóa học	236
21.2. Làm sạch nước thải xyanua bằng phương pháp điện hóa	239
21.3. Làm sạch nước thải chứa crom	239
21.4. Làm sạch nước thải kiềm-axit	241
21.5. Làm sạch nước thải bằng phương pháp trao đổi ion	242
21.6. Xử lý nước rửa thu hồi	244
21.7. Một số chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật về làm sạch nước thải	244
Chương 22. An toàn và vệ sinh công nghiệp trong xưởng mạ	246
22.1. An toàn lao động trong các quá trình điện hóa	246
22.2. Bảo hộ lao động trong xưởng mạ điện	250
Tài liệu tham khảo	255

Chương 1

PHÂN LOẠI CÁC LỚP MẠ

Tùy thuộc vào chức năng của lớp mạ người ta chia chúng thành các loại *lớp mạ bảo vệ, lớp mạ trang sức và lớp mạ đặc biệt*. Tuy nhiên việc phân chia này chỉ là tương đối, bởi vì lớp mạ trang sức nào chẳng phải có khả năng bảo vệ, và lớp mạ đặc biệt nào mà chẳng kèm theo yêu cầu nhất định về tính bảo vệ và trang sức.

Màu sắc và hình thức là những chỉ số quan trọng của một lớp mạ.

Màu sắc lớp mạ phụ thuộc vào bản chất kim loại mạ, còn màu sắc lớp oxyt phụ thuộc vào bản chất lớp phủ hay chất màu đã nhuộm nó.

Các lớp mạ có màu trắng (hơi xám), sáng là thiếc, cadimi, bạc, bạch kim.

Các lớp mạ có màu trắng (ám), ánh vàng hay hồng là kền, hợp kim kền - thiếc.

Lớp mạ có màu trắng (lạnh), ánh xanh là kềm, crom.

Lớp mạ có màu hồng và vàng là đồng, vàng và các hợp kim của chúng.

Các lớp phủ màu đen với mọi sắc độ là lớp photphat, lớp oxyt trên thép, lớp mạ kền đen, crom đen, đồng đen, kềm đen, ...

Lớp nhôm oxyt nhuộm thành nhiều màu khác nhau (tùy loại thuốc nhuộm).

Hình thức lớp mạ : *bóng, mờ, nhẵn, nhám* cũng góp phần quan trọng đến tính trang sức của lớp mạ. Thay đổi chế độ mạ có thể cho lớp mạ crom có hình thức và vẻ đẹp rất khác nhau : trắng sữa, bóng xanh, mờ đục. Lớp mạ kềm, thiếc, ... có thể tạo ra các hoa văn hình tinh thể kim loại khá đẹp mắt.

Tùy theo cơ chế bảo vệ của lớp mạ đối với nền trong môi trường ăn mòn nào đó mà người ta phân biệt thành *lớp mạ anot và lớp mạ catot*. Lớp mạ anot có điện thế âm hơn kim loại nền, nên khi bị xâm thực thì lớp mạ bị ăn mòn còn kim loại nền được bảo vệ, vì vậy *chiều dày* lớp mạ quyết định thời hạn phục vụ của nó (chứ không phải độ lỗ). Lớp mạ catot ngược lại có điện thế dương hơn kim loại nền, khi bị xâm thực, kim loại nền bị ăn mòn tại các vi pin làm cho lớp mạ mất chân bám, bong ra, mất khả năng bảo vệ, vì vậy *độ kín* của lớp mạ sẽ quyết định thời hạn phục vụ của nó (chứ không phải chỉ là chiều dày). Môi trường phục vụ cũng ảnh hưởng đến điện thế nên sẽ ảnh hưởng đến khả năng bảo vệ của chúng. Ví dụ, lớp mạ thiếc vốn là catot so với nền sắt thép, nhưng

trong môi trường axit hữu cơ lại trở thành lớp mạ anot so với thép nên được dùng để bảo vệ các vỏ đồ hộp. Hoặc như cadimi trong nước biển hay khí hậu biển cũng trở thành âm hơn sắt thép nên bảo vệ chúng rất tốt.

Các tính chất của lớp mạ thường được quan tâm nhất là tính cơ lý, tính vật lý, tính hóa lý,...

Tính cơ lý điển hình là độ dẻo dai, bám chắc, độ chịu mài mòn. Vật phải làm việc chịu áp suất cao, chịu va đập cục bộ, hoặc cọ sát nhiều cần phải có độ cứng bề mặt cao, hệ số ma sát nhỏ, bôi trơn tốt, khó mài mòn,... Lớp mạ crom đáp ứng được các yêu cầu đó. Ví dụ, vòng găng trong các động cơ đốt trong làm bằng gang, thép, gôm,... thường được mạ crom xấp dày 70 - 100 μm . Để tăng độ cứng bề mặt, độ chịu mài mòn cũng có thể mạ crom cứng, mạ kền, mạ kền composit, mạ Ni-P hóa học, anot hóa nhôm tạo lớp oxyt dày bề mặt, mạ sắt xấp,... Tăng độ cứng cho lớp mạ vàng, bạc thường cho thêm các nguyên tố hợp kim Sb, Ni,... Có thể tạo ra các lớp mạ dai, chịu mài mòn rất tốt, thay thế được cho hợp kim loại bachbit đắt quý dùng làm các ổ trục, bạc trượt,... như là các hợp kim của thiếc, của chì,...

Tính vật lý của lớp mạ là độ chịu nhiệt, độ dẫn và cách điện, độ phản quang,... Để tăng tính chịu nhiệt, bền ăn mòn cho các vật bằng thép làm việc đến 1000 °C phải mạ crom, đến 600 - 700 °C thì mạ crom hoặc kền, hay mạ kền composit,...

Kỹ thuật điện, điện tử, hàng không phát triển đòi hỏi rất nhiều vật tư cần mạ để tăng độ dẫn điện, để cách điện, để tăng từ tính,... Tăng độ dẫn điện thường phải mạ đồng, mạ bạc; có trường hợp phải mạ vàng, mạ paladi, mạ rodi. Các phần tử, linh kiện phát nhiệt cần mạ hợp kim Cr-Fe, Cr-Ni. Các lớp mạ có từ tính mềm như hợp kim Fe-Ni, ... có từ tính cứng như Co-Ni, Co-P,....

Nâng cao độ phản quang cho các vật phản xạ, gương,... người ta dùng mạ crom, mạ bạc. Nhiều dụng cụ quang học lại cần hấp phụ ánh sáng, khi đó phải mạ crom đen, kền đen,...

Tính chất hóa lý đáng lưu ý của một số lớp mạ là tính hấp phụ của chúng. Ví dụ,, các lớp oxyt, lớp photphat, lớp mạ crom xấp, sắt xấp,... có khả năng hấp phụ và chứa dầu, chất màu, chất độn, ...

Độ dày lớp mạ là một chỉ tiêu kinh tế - kỹ thuật quan trọng. Có những lớp mạ chỉ cần dày một vài micromet; nhưng có loại lại cần hàng chục micromet như trường hợp mạ bảo vệ trang sức; còn mạ phục hồi kích thước, mạ đúc,... cần đến hàng trăm micromet. Các quốc gia, các hãng lớn, ... đều có tiêu chuẩn quy định về chiều dày các loại lớp mạ cho những trường hợp vận hành cụ thể của chúng. Việt Nam có tiêu chuẩn nhà nước về các lớp mạ bảo vệ trang sức

**Bảng 1.1. *Chiều dày các hệ mạ bảo vệ trang sức trên nền thép
theo quy định của ISO***

Điều kiện làm việc của lớp mạ	Hệ mạ Ni:Cr	Hệ mạ Cu.Ni:Cr
4 (ăn mòn rất mạnh -RM)	Fe/ Ni40d Cr r Fe/ Ni30d Cr mc Fe/ Ni30d Cr mp Fe/ Ni40p Cr r Fe/ Ni30p Cr mc Fe/ Ni30p Cr mp	Fe/ Cu20 Ni30d Cr r Fe/ Cu20 Ni25d Cr mc Fe/ Cu20 Ni25d Cr mp Fe/ Cu20 Ni30p Cr r Fe/ Cu20 Ni25p Cr mc Fe/ Cu20 Ni25p Cr mp Fe/ Cu20 Ni30b Cr mc Fe/ Cu20 Ni30b Cr mp
3 (ăn mòn mạnh và vừa - M và V)	Fe/ Ni30d Cr r Fe/ Ni25d Cr mc Fe/ Ni25d Cr mp Fe/ Ni30p Cr r Fe/ Ni25p Cr mc Fe/ Ni25p Cr mp Fe/ Ni40b Cr r Fe/ Ni30b Cr mc Fe/ Ni30b Cr mp	Fe/ Cu15 Ni25d Cr r Fe/ Cu15 Ni20d Cr mc Fe/ Cu15 Ni20d Cr mp Fe/ Cu15 Ni25pCr r Fe/ Cu15 Ni20p Cr mc Fe/ Cu15 Ni20p Cr mp Fe/ Cu20 Ni35b Cr r Fe/ Cu20 Ni25b Cr mc Fe/ Cu20 Ni25b Cr mp
2 (ăn mòn vừa - V)	Fe/ Ni20b Cr r	Fe/ Cu20 Ni10b Cr r
1 (ăn mòn yếu - Y)	Fe/ Ni10b Cr r	Fe/ Cu10 Ni5b Cr r
0 (ăn mòn rất yếu - RY)	Fe/ Ni5b Cr r	Fe/ Cu5 Ni5b Cr r

mang mã hiệu TCVN 3832 - 1983. Tổ chức tiêu chuẩn quốc tế (International Organisation of Standardisation - ISO) cũng quy định rất rõ ràng, đầy đủ, cụ thể cho từng loại mạ. Xin trích dẫn ra đây vài tiêu chuẩn về các hệ mạ bảo vệ trang sức nhiều lớp thông dụng nhất của ISO (bảng 1.1) . Các ký hiệu dùng trong tiêu chuẩn của ISO như sau :

- Các con số sau chữ Cu hay Ni chỉ chiều dày của chúng;
- Lớp mạ Ni có bốn loại : b - một lớp Ni bóng; d - hai hay ba lớp Ni (lớp Ni giữa của hệ ba lớp chứa lưu huỳnh S cao nhất : lượng S > 0,15%); s - lớp Ni bán bóng không chứa S (lượng S < 0,005%); p - lớp Ni bán bóng hay mờ;
- Lớp mạ crom luôn có chiều dày 0,3 μm và chia làm ba loại : r - lớp crom bình thường; mc - lớp crom nứt tế vi; mp - lớp crom xốp tế vi;
- Lớp Cr mp và Cr mc bảo vệ tốt hơn lớp Cr r;
- Nhiều lớp Ni bảo vệ tốt hơn một lớp Ni có cùng chiều dày.

Chương 2

GIA CÔNG CƠ HỌC

BỀ MẶT KIM LOẠI TRƯỚC KHI MẠ

2.1. MÀI VÀ ĐÁNH BÓNG

Mài và đánh bóng nhằm loại bỏ hết gỉ, oxyt, chất bẩn, ba via, khuyết tật,... và đạt được *độ nhẵn, độ bóng* theo yêu cầu cho bề mặt kim loại.

Độ nhám là hiệu số chiều cao giữa các điểm lồi và điểm lõm trên bề mặt. Người ta phân biệt hai thông số về độ nhám :

- R_a : giá trị trung bình các khoảng cách kể từ đường trung bình đến các điểm lồi và các điểm lõm trên bề mặt.

- R_z : khoảng cách từ điểm lồi đến điểm lõm.

Giữa độ nhám và chiều dày lớp mạ có các quy định sau :

- Độ nhám bề mặt phải nhỏ hơn $1/3$ chiều dày lớp mạ bảo vệ.

- Để mạ bảo vệ và mạ đặc biệt, cần $R_z < 40 \mu\text{m}$;

- Để mạ bảo vệ trang sức, yêu cầu $R_a \leq 2.5 \mu\text{m}$;

- Để tạo màng oxyt, yêu cầu $R_a < 1,25 \mu\text{m}$.

Kiểm tra độ nhám bề mặt bằng cách so với mẫu chuẩn hoặc bằng cách đo độ nhám trên máy profilometer (theo nguyên lý cơ học hoặc nguyên lý quang học).

Mài là làm cho bề mặt sạch hết gỉ, tạp chất,... bề mặt trở nên *đồng đều* và *nhẵn* hơn. Sau khi mài xong có thể đạt $R_z = 25 - 160 \mu\text{m}$, tùy cỡ cát mài và cách gia công.

Đánh bóng là làm cho bề mặt sau khi mài trở nên *nhẵn thêm* và *bóng sáng lên*, nhờ dùng cát mịn hơn. Sau khi đánh bóng có thể đạt đến $R_z = 0,1 \mu\text{m}$.

Mài và đánh bóng đều thực hiện bằng cách dùng *máy mài*, *máy nửa tự động*, *máy tự động*,... làm quay *bánh mài* (còn gọi là cái *phớt*, cái *bóng*), hoặc quay các vòng băng, trên mặt có gắn các *hạt mài* và tỳ các vật cần gia công vào để mài hoặc đánh bóng.

2.1.1. Hạt mài

Hạt mài cần phải cứng, sắc, có khả năng cắt gọt cao. Nguồn gốc của chúng có thể từ :

- Thiên nhiên như corun (Al_2O_3), cacborundun (hỗn hợp các oxyt của Al, Fe, Si, Ti,...), đá lửa, thạch anh, cát,... để mài và sắt oxyt (có 75% Fe_2O_3), trepel, dolomit ($\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$), đá phấn, vôi, cao lanh, bột talc,... để đánh bóng. Nói chung loại này hiếm, phẩm chất không đều, độ cứng không cao lắm.

- Nhân tạo như cacborun (SiC), cacbua bo, corun điện luyện,... dùng để mài, khi mài chúng sẽ vỡ cho cạnh sắc mới, nên cắt gọt rất tốt. Bột mài sắt oxyt, crom oxyt, nhôm oxyt, dùng để đánh bóng, có dạng tròn nên cho độ nhẵn cao, dễ bóng.

Bảng 2.1. Nhóm cỡ hạt mài phân theo kích thước hạt

Nhóm hạt	Độ hạt	Cỡ hạt, μm	Nhóm hạt	Độ hạt	Cỡ hạt, μm
Hạt mài	200	2500-2000	Bột mài	12	160-125
	160	2000-1600		10	125-100
	125	1600-1250		8	100-80
	100	1250-1000		6	80-63
	80	1000-800		5	63-50
	63	800-630		4	50-40
	50	630-500	Bột mịn	M40	40-28
	40	500-400		M28	28-20
	32	400-315		M20	20-14
	25	315-250		M14	14-10
	20	250-200		M10	10-7
	16	200-160		M7	7-5
				M5	5-3

Cỡ hạt mài được chia thành ba nhóm như trong bảng 2.1.

Trong xưởng mạ thường dùng hai nhóm cuối (bột mài và bột mịn). Nhóm đầu (hạt mài) thường dùng làm đá mài.

2.1.2. Chất kết dính

Chất kết dính để gắn vật liệu mài lên đế mài (đá, phốt, bóng).

Đá mài dùng chất kết dính đóng rắn như đất chịu lửa, thủy tinh lỏng, caosu, nhựa, fenspat,... trộn với hạt mài corundun, cacbarun, ... cỡ 250 - 1200 μm : ép, đúc hay nung,... cho cứng lại (để cứng). Chỉ dùng để mài rất thô, xưởng mạ ít khi phải dùng đến loại này.

Phốt mài dùng chất kết dính chỉ đóng rắn ở nhiệt độ thường, cho nên khi mài không nên để nóng quá vì có thể chảy lỏng ra. Đó là các chất: thủy tinh lỏng, keo da, keo xương, keo tổng hợp,... Chúng được đun nóng chảy ra, bôi lên mặt phốt rồi gắn bột mài vào. Dùng bột mài corun, corundun, thạch anh, ... cỡ từ 120 đến 75 μm ứng với các bước mài thô hay mài tinh.

Bóng dùng chất kết dính là hỗn hợp của axit oleic, axit stearic, parafin, sáp ong, dầu thông, dầu hỏa,... Chúng được phối chế theo một tỷ lệ xác định (bảng 2.2: 2.3), đun nóng chảy, trộn kỹ với bột mịn rồi đổ khuôn, khi nguội đóng thành bánh (paste), dùng để bôi lên mặt bóng mỗi khi cần đến.

2.1.3. Đế bánh mài

Đế bánh mài là chỗ để gắn hạt hay bột mài.

Đối với đá mài, để được hình thành bởi chính chất kết dính đóng rắn lại. Để càng cứng thì hạt mài càng khó rời ra và ngược lại. Vì vậy mài các kim loại có độ cứng cao phải dùng đế ít cứng để các hạt mài đã cùn mau rời ra, nhường chỗ cho các hạt mài mới sắc bén ở dưới nên hiệu quả mài tốt hơn. Mài các kim loại mềm, hạt mài sẽ lâu cùn, nên phải dùng đế cứng để giữ hạt mài được lâu hơn.

Bảng 2.2. *Thuốc mài tinh*

Kim loại cần mài	Thành phần thuốc mài	% trọng lượng
Kim loại đen	Bột mài mịn	0,60
	Parafin	0,20
	Mỡ bò	0,10
	Dầu máy	0,10
	Bột thạch anh	0,80
	Parafin	0,10
	Mỡ bò	0,08
	Serezin	0,02
Đồng, nhôm, kẽm và hợp kim của chúng	Bột mài mịn Stearin	0,40 0,60

Đối với phốt mài, để được làm bằng các vật liệu mềm hơn như : da, phốt, vải bạt, vải bông, vải mộc,... chúng được cắt thành miếng tròn, rồi dán, ép, khâu 16-20 miếng lại với nhau thành một tệp dày 8-10 mm, sau đó lại ghép 12-15 tệp lại thành một phốt. Nếu ghép bằng cách khâu thì đường may trùng với các đường kính phốt hoặc may theo đường xoắn ốc từ tâm phốt ra. Mật độ đường khâu càng dày phốt càng cứng. Muốn có phốt cứng, các đường khâu phải cách nhau 5-10 mm, muốn được phốt mềm hơn thì các đường khâu nên cách nhau 15-20 mm. Do đế phốt mềm nên dễ bị biến dạng khi có lực tỳ lên nó, vì vậy mài cho kim loại càng mềm thì đế phốt phải càng mềm.

Vật cần mài có hình dạng phức tạp cũng phải dùng phốt để mềm hoặc phốt chuyên dụng có kích thước và hình dạng đặc biệt, phù hợp với các góc cạnh riêng của vật. Tâm phốt thường được làm bằng gỗ hoặc thép (còn gọi là óc phốt) tiện ren hoặc côn để dễ tháo lắp và giữ cho phốt cứng vững, cân bằng, không nẩy, ... Phốt mài chỉ gắn loại bột mài dùng để mài thô hay mài tinh. Mài kim loại màu nên dùng để bằng ni mềm, mài sắt thép nên dùng để bằng ni cứng, còn mài cho nhôm nên dùng để ni mềm gắn corun điện luyện. Mài tinh lần cuối nếu dùng thuốc mài (bảng 2.2) bôi lên mặt phốt sẽ được bề mặt nhẵn và đồng đều hơn.

Đối với đánh bóng, để được làm bằng các vật liệu mềm hơn nữa như : phốt, ni, da, vải fin, vải mộc mềm, ... chúng được ghép tương tự như cách làm để phốt, nhưng đường may thưa hơn, thậm chí không cần may để bóng được mềm mại, linh động hơn. Trên mặt bóng trong quá trình làm việc được bôi thuốc đánh bóng có chứa bột mài mịn.

2.1.4. Thuốc đánh bóng

Ở dạng paste gồm có vật liệu mài, chất kết dính và một ít phụ gia. Yêu cầu đối với thuốc bóng là : dính, dẻo, dễ bám và gắn chặt lên để bóng, cho độ bóng cao, không làm bẩn bề mặt kim loại, dễ rửa sạch khi tẩy dầu mỡ. Vật liệu mài thường là các oxyt của Cr, Fe, Al, Si, vôi, ...

Chất kết dính là stearin, parafin, serezin, mỡ kỹ thuật, axit oleic, axit béo tổng hợp, ... Chất phụ gia thường dùng là dầu thông, dầu hỏa, ... để giảm bớt độ dính của thuốc, là lưu huỳnh để tăng độ bóng, là chất hoạt động bề mặt để dễ loại bỏ thuốc bóng khỏi bề mặt kim loại sau đó.

Chế tạo thuốc đánh bóng như sau : đun nhỏ lửa các chất kết dính cho chảy lỏng, thêm phụ gia, cho từ từ vật liệu mài vào, trộn kỹ. Tắt lửa rồi thêm dầu thông, dầu hỏa vào, trộn kỹ, rót khuôn, để nguội. Thuốc có chứa vôi phải bảo quản thật kín.

Đánh bóng sơ bộ dùng thuốc có bột mài to (M63- M40), sau đó đánh bóng tiếp bằng thuốc có bột mịn hơn (M28- M3). Thành phần thuốc bóng dùng cho các kim loại và hợp kim khác nhau được trình bày trong bảng 2.3.

2.1.5. Chế độ mài

Chế độ mài phụ thuộc vào vật liệu cần gia công, tốc độ quay của phốt và lực tỳ vật mài lên phốt (bảng 2.4).

Bảng 2.3. Thành phần thuốc đánh bóng cho kim loại và hợp kim

Kim loại cần đánh bóng	Thành phần thuốc	Tỷ lệ, % trọng lượng			
Thép, kền, crom	Cr ₂ O ₃	73	37	40	
	Stearin	-	37	-	
	Caolanh	17	13	40	-
	Axit oleic	10	-	10	
	Mỡ kỹ thuật	-	-	10	
	Petrolatum	-	13	-	
Thép, kền, đồng, hợp kim đồng.	Cr ₂ O ₃	-	-	-	36
	Fe ₂ O ₃	73	-	72	37
	Caolanh	-	68	-	-
	Stearin	19	17	14	-
	Parafin	5	-	-	27
	Serezin	2	-	-	-
	Axit oleic	1	-	-	-
	Petrolatum	-	15	14	-
Nhôm, kền, đồng, hợp kim đồng	Cr ₂ O ₃	-	70	-	
	Fe ₂ O ₃	49	-	-	
	Vôi	-	-	72	
	Stearin	18	18	23	-
	Parafin	33	8	2	
	Axit oleic	-	4	-	
	Mỡ kỹ thuật	-	-	2	
	Dầu thông	-	-	1	
Nhôm, đồng, kền, hợp kim kền	Fe ₂ O ₃	2	36		
	SiO ₂	45	-		
	Al ₂ O ₃	-	36		
	Stearin	-	8		
	Parafin	37	-		
	Stearin	6	13		-
	Axit oleic	-	3		
	Mỡ kỹ thuật	-	4		
Kim loại đen, kim loại màu và hợp kim	Dầu máy	10	-		
	*Cr ₂ O ₃	(1)	(2)	(1) Thuốc dùng cho mài-đánh bóng	
	Bột mài mịn	34	69	(2) Thuốc đánh bóng.	
	Xà phòng (60%)	34	-	Hai loại này tan được	
	Glycerin sạch	16	16	trong dung dịch rửa	
	Dầu máy	5	5	nóng là Na ₂ CO ₃ 50%	
	Carbomit (loại A)	4	4		
	Nước	2	1		
		5	5		

Chất lượng mài và đánh bóng phụ thuộc rất nhiều vào tốc độ quay của phớt và bóng. Hạt hay bột mài càng mềm thì tốc độ quay càng phải lớn. Vật cần gia công càng cứng thì tốc độ quay càng cần phải lớn. Nếu tốc độ quay

Bảng 2.4. Chế độ mài và đánh bóng

Vật liệu cần gia công	Tốc độ dài, m/s	
	Mài	Đánh bóng
Thép, kền, crom	20 - 35	30 - 35
Đồng và hợp kim đồng	16 - 25	25 - 30
Nhôm, kẽm, thiếc	12 - 20	20 - 30

của máy không thay đổi được thì có thể khắc phục bằng cách dùng phốt cứng hơn hoặc có đường kính lớn hơn. Nếu máy có nhiều tốc độ quay khác nhau thì tần số quay của phốt mài cần phải thay đổi theo đường kính phốt phù hợp với việc gia công cho từng kim loại và hợp kim như đã trình bày trong bảng 2.5.

Bảng 2.5. Tần số quay của phốt mài (vg/ph)

Vật liệu cần gia công	Tần số quay của phốt khi có đường kính, mm				
	200	250	300	350	400
Gang, thép, kền, crom	2850	2300	1880	1620	1440
Đồng, thau, tompac, đồng thanh, bạc	2400	1900	1500	1350	1190
Kẽm, thiếc, chì, nhôm, hợp kim nhôm	1900	1530	1260	1090	960

Để hoàn thiện thêm việc gia công cho các vật có hình dạng phức tạp nên dùng các bánh chải làm bằng dây đồng thau, dây thép, cỏ, rễ cây, lông hoặc capron (vật liệu tổng hợp). Đế bằng gỗ, nhựa hoặc kim loại, lắp trên máy để gia công những chỗ còn bỏ sót.

Mài và đánh bóng còn có thể thực hiện bằng các *băng vòng* gắn vật liệu mài, quay liên tục nhờ hai hay nhiều puli máy. Đặc điểm của các băng mài - đánh bóng này là rất phù hợp để gia công cho các mặt cong, cho năng suất cao. Có thể chia các băng này thành ba loại : băng bôi paste; băng gắn lớp mỏng hạt mài bằng keo; băng gắn lớp dày hạt mài bằng caosu hay nhựa tổng hợp (băng mài mềm dẻo).

Nhóm đầu dùng để đánh bóng. Nhóm hai dùng nhiều hơn, hạt mài hoặc giấy nhám, vải nhám được gắn, dán lên đai chuyển; loại này không bền bằng nhóm ba (có lớp bột mài dày hơn), nhưng rẻ và năng suất cao hơn. Tùy theo kích thước vật gia công mà chọn dùng chiều rộng băng từ 10 - 775 mm. Chế độ mài và đánh bóng bằng vòng băng nhám được trình bày trên bảng 2.6. Bề mặt mài hay đánh bóng được tỳ cố định hay lăn trên đế xoay.

Bảng 2.6. Chế độ mài và đánh bóng bằng băng vòng

Vật liệu	Hình dạng vật gia công	Thân băng	Vật liệu mài	Tốc độ băng, m/s
Thép cacbon thấp	Bản phẳng ống hoặc định hình	Giấy Vải	Corun điện luyện	15-20 30-35
Thép cacbon trung bình	Bản phẳng hoặc hơi nhấp nhỏ ống hoặc định hình	Vải, giấy Vải	Corun điện luyện	10-20 25-40
Thép bền ăn mòn	Bản phẳng	Vải	Corun điện luyện	25-30
Đồng	Bản phẳng hoặc hơi nhấp nhỏ ống hoặc định hình	Vải	Silic cacbua	10-15 35-40
Đồng thau	Bản phẳng hoặc hơi nhấp nhỏ ống hoặc định hình	Vải	Silic cacbua	20-25 35-40

Khi mài trên băng thường dùng một huyền phù đặc biệt hay dầu máy bôi lên mặt băng, vật bằng thép dùng mỡ bò là tốt nhất. Chỉ mài khô cho vật gia công bằng phi kim, trừ thủy tinh và nhựa nhiệt cứng. Để đánh bóng trên vòng băng cũng cần các loại thuốc đánh bóng khác nhau; sau đây là một loại thành phần thuốc bóng (% trọng lượng): stearin 10,8; parafin 11,5; vazelin kỹ thuật 5,7; vật liệu mài mịn 72.

Khi gia công cho bề mặt phẳng bằng gang, đồng thanh, thép nên dùng tốc độ băng 15-20 m/s. Mài tinh cho ống thép dùng tốc độ 35-40 m/s. Mài và đánh bóng cho kim loại nhẹ dùng tốc độ 45-50 m/s, nhưng mài titan không được vượt quá 10-15 m/s.

Bảng 2.7 giới thiệu các bước mài và đánh bóng lần lượt phải qua đối với các vật liệu khác nhau. Hình 2.1 trình bày một số sơ đồ mài-đánh bóng bằng băng vòng.

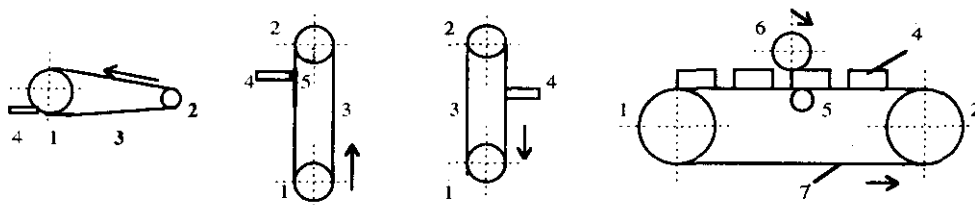
2.1.6. Chải

Chải để làm cho bề mặt sạch hết mùn, ba vĩa, gỉ,... Chải bằng các bánh chải làm từ dây thép, dây đồng, dây đồng thau,... lắp trên máy quay hoặc vào các động cơ cầm tay. Cũng có thể dùng các bàn chải cầm tay và thao tác thủ

công. Khi chải cho các lớp mạ mềm thì dùng bánh chải làm từ lông, tóc, cước, rễ cây,...

Bảng 2.7. Quy trình mài và đánh bóng cho các vật liệu khác nhau

Vật liệu cần mài	Cỡ hạt vật liệu mài				Thuốc đánh bóng		
	50-40	25-16	10-8	6-5	Fe ₂ O ₃	Vôi	Cr ₂ O ₃
Gang đúc, thép	±	+	+	+	+	+	±
Thép rèn	-	+	+	+	+	+	±
Thép không qua rèn dập (kích thước lớn và vừa)	-	±	+	+	+	+	±
Thép bền ăn mòn	-	-	+	+	±	±	±
Đồng thau, hợp kim kẽm (hình dạng đơn giản)	-	-	-	±	+	+	+
Đồng thau, hợp kim kẽm (hình dạng phức tạp)	-	-	-	±	+	+	±
Hợp kim nhôm	-	±	±	+	±	±	+
Chú thích : + dùng; - không dùng; ± có lúc dùng							



Hình 2.1. Một số sơ đồ mài và đánh bóng bằng băng vòng :

1- puli kéo; 2- puli căng; 3- băng mài; 4- vật cần mài; 5- trục; 6- tang mài; 7- băng tải.

Để chọn bánh chải nên tham khảo bảng 2.8. Khi cần chải tinh nên dùng dây có đường kính 0,05 - 0,10 mm, còn khi cần chải thô có thể dùng dây đường kính đến 0,30 - 0,60 mm.

Có thể chải khô để làm sạch mùn, ba vĩa, gỉ vẩy xộp,... Muốn được bề mặt mượt, đẹp hơn nên chải ướt nhờ dung dịch Na₂CO₃ hay xà phòng. Tốc độ quay của bánh chải có thể thay đổi từ 450 đến 1800 vg/ph. Trong khi chải không nên tỳ mạnh quá làm vật chải bị mòn nhiều và dây dễ bị đứt, gãy.

Bảng 2.8. *Bánh chải kim loại*

Vật cần chải	Vật liệu dây chải	Đường kính dây, mm
Gang, thép, đồng thanh.	Thép	0,05 - 0,30
Kén, lớp mạ kén	Thép, bạc mới (Cu-Ni 5-35%-Zn 13-45%)	0,15 - 0,25
Lớp mạ kẽm, thiếc, đồng, đồng thau	Đồng, đồng thau	0,15 - 0,20

2.2. QUAY

Quay để làm sạch bề mặt cho các vật nhỏ khỏi các vết bẩn, mùn tẩy trong axit, ba via, khuyết tật; quay còn để mài và đánh bóng bề mặt nữa. Quay các vật gia công đồng thời với vật liệu mài hay đánh bóng trong các chuồng quay hoặc thùng quay. Trong quá trình quay các chỗ lồi của vật gia công cọ xát với nhau và với vật liệu mài nên sẽ bị mòn đi. Vật gia công dẹt phẳng nên dùng thùng quay, vật có ren ngoài nên dùng chuồng quay để ren đỡ bị mòn vẹt.

Có thể *quay khô* có hay không có vật liệu mài hoặc *quay ướt* cùng với chất lỏng và vật liệu mài. Quay khô thường dùng để hoàn thiện lần chót cho ốc vít cỡ nhỏ để loại bỏ ba via, góc cạnh sắc, và bề mặt nhẵn bóng hơn. Quay ướt thường được dùng ở các bước trước khi mạ nhằm làm sạch hết mùn tẩy trong axit, cũng như làm cho bề mặt nhẵn hơn.

Khi quay ướt với mục đích mài nhẵn, phải dùng cát, sỏi nhỏ, mảnh sứ, mảnh thép vụn, bi thép,... Còn quay ướt với mục đích đánh bóng, phải dùng bi thép, mùn cưa, mảnh da vụn, phốt vụn và các vật liệu mềm khác. Chất lỏng dùng trong quay ướt là dung dịch Na_2CO_3 2 - 3%, dung dịch H_2SO_4 hay HCl loãng, dung dịch kiềm hay muối amon loãng.

Thời gian quay phụ thuộc nhiều vào tình trạng bề mặt và yêu cầu của sản phẩm :

Loại bỏ ba via	0,25 - 2,00 h
Loại bỏ gỉ, oxyt	1 - 4 h
Mài nhẵn	4 - 40 h
Đánh bóng cho vật bé :	
thép đột dập	3 - 4 h
thép rèn	4 - 6 h
đồng thau, đồng thanh	2 - 4 h

Bảng 2.9. Chế độ quay gia công bề mặt

Vật cần gia công	Dạng quay	Vật liệu mài	Dung dịch	Chế độ gia công			Độ nhám $R_z, \mu m$	
				nồng độ, g/l	tần số quay, vg/ph	thời gian, h	trước gia công	sau gia công
Thép	Khô	Hạt mài số 3 - 4	-	-	20 - 60	10 - 24	40 - 20	8 - 5
Thép	Ướt (mài)	Mảnh đá mài corun 3 - 5 mm	Xà phòng 72%	2 - 5	30	2 - 12	40 - 5	5 - 2,5
Thép	Ướt (đánh bóng)	Mảnh sứ 5-20 mm; Bi thép, ϕ 4 -10 mm	Xà phòng 72%	2 - 5	30	2 - 12	5 - 2,5	1,25-0,63
				2 - 5	30	2 - 12	-	-
Nhôm, hợp kim nhôm, hợp kim kẽm	Ướt (đánh bóng)	Mảnh sứ 5-20 mm; Bi thép, ϕ 4 -10 mm	Xà phòng 72%	20 - 30	30	2 - 12	5	1,25
Nhôm và hợp kim nhôm	Ướt (mài)	Bột mài corun	Nước vôi	500-600	30	2 - 12	40 - 5	5 - 2,5

Vật có nhiều gỉ phải tẩy gỉ trước, sau đó mới đem quay và khi đó phải dùng cát thạch anh với dung dịch Na_2CO_3 2-3%. Thể tích cát phải lớn hơn thể tích vật gia công. Chế độ quay trình bày trong bảng 2.9.

Quay ướt với mục đích mài và đánh bóng còn có thể tiến hành trong thùng quay khoan lỗ, đặt chìm trong bể đựng dung dịch, thường là dung dịch xà phòng. Vật liệu mài dùng trong *quay mài ướt* là các mảnh vụn của đá mài corun. Mảnh đá mài có để hữu cơ cho kết quả tốt hơn loại mảnh đá mài có để là gốm. Nên dùng ba cỡ mảnh chia thành ba phần trọng lượng bằng nhau : phần 1 có cỡ mảnh 5 - 10 mm, phần 2 có cỡ 10 - 20 mm, phần 3 cỡ 20 - 30 mm. Trong quay bóng ướt dùng các mảnh sứ cùng với bi thép tôi.

Độ nhám bề mặt :

trước khi mài :

$$R_z = 40 \mu m, \quad R_a = 2,5$$

sau khi mài :

$$R_z = 1,25 \mu m, \quad R_a = 0,63$$

trước khi đánh bóng ướt :

$$R_a = 2,5 \div 0,63$$

sau khi đánh bóng ướt :

$$R_a = 0,32 \div 0,80$$

2.3. XÓC, PHUN

2.3.1. Xóc

Vật gia công cùng với hạt mài, chất độn, chất hoạt động bề mặt đổ chung vào khoang chứa và được rung theo những tần số và biên độ khác nhau. Xóc được dùng để mài, đánh bóng, loại bỏ ba via, vê tròn cạnh, làm sạch cho vật đúc, làm sạch gỉ, dầu vết ăn mòn, tăng độ nhẵn,

So với gia công trong thùng quay thì xóc cũng tương tự, nhưng có những ưu điểm sau : năng suất cao, gia công đều cả mặt trong lẫn mặt ngoài, dùng được cho cả vật mảnh, giòn có nhiều kích thước khác nhau, cơ khí hóa và tự động hóa việc tháo nạp liệu dễ dàng, dễ áp dụng vào các dây chuyền mạ tự động,....

Xóc có thể giảm độ nhám từ $R_z = 40$ xuống đến $0,63 \mu m$ sau 3 - 5 lần chuyển cách xóc và thời gian gia công là 10 h. Khi cần xóc thô dùng lượng hỗn hợp mài lớn hơn lượng vật gia công. Tỷ lệ thích hợp giữa hỗn hợp mài và vật cần gia công là 1:1 - 5:1. Lúc đó vật gia công bị mòn mạnh nhất.

Có hai cách xóc : *xóc ẩm* và *xóc ướt* . Xóc ẩm có 20% thể tích khoang chứa là chất lỏng. Trong xóc ướt, các cặn bẩn được loại bỏ bằng cách rửa khoang chứa ngay trong khi xóc. Có thể rửa theo chu kỳ (dùng dung dịch đặc) hoặc rửa liên tục (dùng dung dịch loãng). Tùy theo yêu cầu chất lượng sản phẩm và bản chất vật liệu gia công mà chọn dùng môi trường gia công là axit, trung hòa hay kiềm. Chế độ xóc (biên độ và tần số rung) cũng được chọn theo yêu cầu chất lượng gia công : xóc thô chọn biên độ lớn, tần số bé, còn xóc tinh thì ngược lại. Tần số tối ưu cho mài là 1000 - 1500 lần/ph, cho đánh bóng là 2200 - 3000 lần/ph. Biên độ xóc cho mài là 5 mm, cho đánh bóng là 1 - 3 mm. Chú ý : xóc làm mòn khá mạnh vật gia công nên trong thiết kế, chế tạo phải có độ dôi khoảng 2 - 5 μm .

Vật liệu mài cho thùng xóc thường dùng là mảnh đá mài, hạt mài có hình dạng và kích thước khác nhau, bột mài, Để làm sạch và khử ba via là chính thì dùng mảnh đá mài loại cứng, còn để có bề mặt đẹp, dùng loại mềm hơn; thông dụng nhất là corun điện luyện. Để xóc bóng thường dùng vật liệu nhân tạo, mềm, như oxyt của Fe, Cr, Al, hoặc vật liệu tự nhiên như đá cẩm thạch, đá phấn, đá granit, có kích thước 8 - 40 mm. Chất độn trong hỗn hợp mài thường là các mẫu cao su, gỗ, phốt, ni,

2.3.2. Phun

Dùng khí nén, chất lỏng, phun vật liệu mài với tốc độ lớn đập lên bề mặt kim loại nhằm làm sạch nó. Có nhiều cách phun : phun cát, phun bi, phun nước và hạt mài. Chúng được dùng để "cạo" gỉ, bóc lớp mạ cũ, gia công cho

vật rất lớn, bề mặt tấm to mà các cách khác không thực hiện được. Gia công bằng cách phun còn làm cho bề mặt kim loại biến cứng nguội và trở nên vững chắc, tốt hơn; bề mặt mờ đều nên hấp phụ tốt ánh sáng, dùng cho thiết bị quang học rất phù hợp.

Vật liệu mài phun đập rất mạnh lên mặt cần gia công làm bắn đi mọi chất bẩn, và làm cho bề mặt trở nên nhám rất đều. Sau khi làm sạch sẽ được bề mặt mờ, có rất nhiều điểm lõm li ti giúp cho lớp mạ bám chắc vào nền hơn.

Vật liệu mài phun là hạt của kim loại, hạt gang, bi và hạt kim loại,... Hạt gang hay thép để gia công cho vật bằng gang, thép thấp cacbon. Để gia công cho kim loại đen người ta còn dùng dây thép bấm vụn, phoi thép tôi đập nhỏ và bi gang nghiền thành hạt vụn để làm vật liệu mài. Không nên dùng hạt kim loại, vụn gang để gia công cho thép không gỉ và kim loại màu (đồng, kẽm, nhôm, hợp kim nhôm) vì các hạt này bám dính lên kim loại gia công sẽ kích thích ăn mòn; khi đó phải dùng các mảnh vỡ của vỏ hạt cây (hạt mơ, hạt anh đào,... rất cứng), nhựa hạt,... làm vật liệu mài phun. Để gia công cho nhôm, hợp kim magie còn dùng hạt mài bằng hợp kim nhôm (Al 10) được làm từ phoi tiện hoặc từ cách nấu chảy. Vật liệu mài phải cất giữ trong phòng khô ráo trong các thùng đậy kín. Trước khi đem phun, vật phải được tẩy sạch dầu mỡ, sấy khô. Nếu có gỉ dày phải được tẩy gỉ trước. Chế độ phun bằng bột mài, hạt và mẫu vụn kim loại được giới thiệu trong bảng 2.10. Vật gia công quá mảnh hoặc làm từ vật liệu giòn, mềm thì phải dùng vật liệu mài nhỏ mịn và áp suất phun nhỏ hơn. Năng suất phun phụ thuộc nhiều yếu tố: vật liệu dùng, áp suất khí nén, đường kính miệng súng phun, khoảng cách từ miệng súng đến bề mặt cũng như góc phun. Góc phun giữa tia phun và bề mặt nên dùng trong phạm vi 45 - 60°. Có nhiều loại thiết bị phun thương phẩm để gia công cho các vật to nhỏ khác nhau.

Phun ướt: dùng huyền phù nước và vật liệu mài phun mạnh lên bề mặt kim loại để làm sạch nó. Gia công cho thép dùng bùn gồm 30% cát và 70% nước. Gia công cho kim loại màu dùng bùn gồm 20% cát và 80% nước. Thường cho thêm Na_2CO_3 , NaNO_2 , dầu,... vào bùn để gia công xong không bị gỉ lại. Năng suất phun ướt phụ thuộc nhiều vào áp suất khí nén, tốc độ và góc phun, cỡ hạt và tỷ lệ giữa vật liệu mài và chất lỏng. Áp suất khí càng lớn, hạt càng to thì năng suất càng cao.

Mỗi cỡ hạt có một áp suất khí tối ưu với nó:

- hạt cỡ 40 - 28 μm , áp suất khí tối ưu là 0,5 MPa;
- hạt cỡ 125 - 100 μm , áp suất khí tối ưu là 6 - 9 MPa.

Khoảng cách từ miệng súng đến bề mặt gia công là 50 - 100 mm.

Góc phun trong giới hạn 35 - 45°. Góc từ 30 - 35° cho bề mặt bóng.

Phun ướt cho bề mặt nhẵn và đều hơn phun khô.

Bảng 2.10. Chế độ phun

Chiều dày vật gia công, mm	Hình thức gia công	Kích thước hạt, mm	Áp suất khí nén, MPa
Dưới 1 3 Trên 3	Gia công bằng bột mài	0,20 - 0,16	0,05 - 0,15 0,15 - 0,25 0,3 - 0,4
Dưới 1 2,5 5 Trên 5	Gia công bằng mặt hay mảnh vụn kim loại	0,15 - 0,30 0,3 - 0,5 0,8 - 1,0 0,8 - 1,5	Dưới 0,5 0,5 0,6 0,6

Chương 3

TẮY DẦU MỠ HÓA HỌC VÀ ĐIỆN HÓA

3.1. TẮY DẦU MỠ BẰNG DUNG MÔI HỮU CƠ

Tẩy bằng dung môi hữu cơ sẽ làm sạch được các loại dầu mỡ khoáng (vốn không xà phòng hóa được như dầu mỡ, hắc ín, cao su, parafin,...), thuốc đánh bóng, dầu mỡ bảo quản,... Sau khi tẩy trong dung môi hữu cơ trên mặt vật đã tẩy vẫn còn một lớp rất mỏng dầu mỡ nhưng cũng đủ làm giảm độ gấn bám của lớp mạ với nền. Để loại bỏ lớp mỏng dầu mỡ này cần phải tẩy tiếp bằng phương pháp hóa học hay điện hóa.

Một dung môi lý tưởng phải có những phẩm chất sau : tẩy được ở nhiệt độ thấp , nhiệt độ cao cũng như ở thể hơi; không cháy; không tác dụng hóa học với kim loại : bền, ổn định; không độc; điểm sôi thấp (dưới 125 °C); nhiệt dung và nhiệt hóa hơi thấp; hơi của chúng nặng hơn không khí; ở thể lỏng có trọng lượng riêng lớn và sức căng bề mặt bé; đáp ứng được các yêu cầu về bảo vệ môi trường và các quy định về an toàn và bảo hộ lao động.

Tuy nhiên trong thực tế chưa tìm được dung môi nào có đầy đủ tất cả các phẩm chất đó, các dung môi hữu cơ thông dụng hiện nay thường vẫn có tính độc hại, cho nên chỉ được phép sử dụng chúng trong các thiết bị đặc biệt, chuyên dùng và phải tuân thủ đúng các quy định về an toàn và bảo hộ lao động. Không nên dùng những dung môi dễ cháy như xăng, dầu hỏa, benzen, toluen, xylen,...Chỉ nên dùng các loại các loại hydrocacbon đã clo hóa không cháy như tricloetylen, tetracloetylen, pecloetylen, cacbon tetraclohua,...

Khả năng hòa tan dầu mỡ (kg/ m².s) của một số dung môi như sau :

Tricloetylen	3,10
Xăng	1,30
Xylen	2,20
Tetracloetylen	1,70
Dầu hỏa	0,65

Các dung môi tricloetylen và tetracloetylen được dùng phổ biến nhất.

Tricloetylen có thể tẩy dầu mỡ cho rất nhiều kim loại : thép, đồng, kẽm và các hợp kim của chúng. Nhưng tricloetylen phản ứng rất mạnh với nước , hơi nước và tạo ra HCl, gây ăn mòn thiết bị và vật tẩy, vì vậy vật trước khi tẩy không được ẩm ướt hoặc vừa gia công trong một dung dịch nước nào đó.

Không dùng tricloetylen để tẩy cho nhôm, hợp kim nhôm, titan và hợp kim titan (thường dùng trong chế tạo máy bay) vì sẽ thoát nhiệt mạnh làm phân hủy nó thành các hợp chất có hại cho sức khỏe.

Nước chiết của tricloetylen phải có pH từ 6 trở lên. Tricloetylen thường cho thêm chất ổn định với lượng khoảng 0,01 kg/m³; đó là các chất trietylamin, monobutylamin, urotropin, hoặc các thương phẩm đã mã hóa khác, Để khử ẩm thường chưng cất tricloetylen trong thiết bị có chứa xút.

Tetracloetylen C₂Cl₄ có thể dùng để tẩy cho hầu hết các kim loại, kể cả Mg và Al.

Nhược điểm của các hydrocacbon clo hóa là độc, đắt. Nhưng nếu dùng chúng trong các thiết bị cơ khí hóa với những máy rửa kín, lại được trang bị quạt hút bảo đảm và có thiết bị tái sinh dung môi đã bẩn thì việc rửa vẫn an toàn, lại nhanh và chất lượng tốt. Chế độ tẩy dầu mỡ trong các dung môi được giới thiệu trong bảng 3.1.

Bảng 3.1- Chế độ tẩy dầu mỡ trong các dung môi hữu cơ

Các dạng bẩn	Vật liệu của vật tẩy	Dung môi	Chế độ tẩy		
			Nhiệt độ, °C	Thời gian, ph	
				nhúng	hơi
Đang làm việc, bôi trơn, bôi bảo quản.	-Tất cả kim loại, trừ Ti -Tất cả, trừ Ag, Ti -Cu, Al, hợp kim Al, lớp mạ Cu	-Tetracloetylen	121	0,5	0,5 - 5,0
		-Tricloetylen + chất ổn định	87		
		-pH nước chiết ≥ 6,8	70		
Thuốc mài và đánh bóng	-Mọi kim loại trừ Ti, mọi lớp mạ mài và đánh bóng -Mọi kim loại trừ Ag, Ti. Mọi bề mặt mài, đánh bóng trừ Ag, Cu, hợp kim Cu - Al,Cu và hợp kim Cu, lớp mạ Cu	-Tetracloetylen + cationat-10 (1 - 3 g/l)	121	≥ 0,5	0,5 - 5,0
		-Tricloetylen + chất ổn định + cationat-10 (1 - 3 g/l)	87		
		- Như trên	70		

Có thể tẩy nguội hoặc tẩy nóng. Tẩy trong dung môi nguội được thực hiện bằng cách nhúng, lau chùi, té tát hoặc phun lên vật tẩy. Nếu dùng cách nhúng thì phải nhúng liên tiếp trong 2 hoặc 3 bể từ bẩn đến sạch. Tẩy nóng (ở thể hơi) được tiến hành ở nhiệt độ gần điểm sôi của dung môi, trong các thiết bị chuyên dùng, không rò rỉ hơi dung môi ra ngoài. Bằng cách thêm chất nhũ hóa vào dung môi sẽ được một hỗn hợp tẩy "dung môi - nhũ tương" có tác

dùng tẩy rất mạnh các hạt bẩn rắn và bụi bám cùng với dầu mỡ trên bề mặt, nên rất thích hợp cho việc tẩy sạch dầu mỡ bảo quản lâu ngày đã khô cứng, tẩy thuốc mài, đánh bóng bám trên bề mặt,...

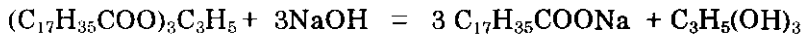
3.2. TẨY DẦU MỠ HÓA HỌC

Dầu mỡ bám trên bề mặt cần tẩy sạch có hai loại :

- Loại có nguồn gốc động thực vật là những este phức tạp của glycerin và những axit béo bậc cao như stearic, palmitic, ... ;

- Loại có nguồn gốc khoáng vật (từ dầu mỏ) là các hỗn hợp các hydrocacbon như parafin, vazelin, dầu máy, mỡ kỹ thuật, ...

Nhiệm vụ của tẩy dầu mỡ là phải làm sạch cả 2 loại này khỏi bề mặt kim loại. Loại có nguồn gốc động thực vật có thể tác dụng với xút thành xà phòng tan được trong nước. Ví dụ, stearin (có rất nhiều trong mỡ) tác dụng với dung dịch NaOH tạo thành natri stearat (xà phòng) tan trong nước thành dung dịch keo :



Loại có nguồn gốc khoáng vật không có khả năng xà phòng hóa nên chỉ tẩy được chúng bằng dung môi hay bằng chất tẩy rửa đặc biệt.

Khi tẩy dầu mỡ hóa học cả hai quá trình đó đều xảy ra : quá trình xà phòng hóa nhờ dung dịch có mặt NaOH và quá trình tẩy dầu mỡ khoáng nhờ có mặt các chất hoạt động bề mặt đặc biệt (chất nhũ hóa, biến dầu mỡ bám trên bề mặt thành nhũ tương; chất huyền phù hóa, bắt các cặn bẩn bong khỏi bề mặt và đi vào dung dịch,...) .

Vì vậy một dung dịch tẩy dầu mỡ hóa học có chất lượng cao phải : thấm ướt tốt bề mặt cần tẩy; thấm ướt và ngấm sâu vào trong các chất bẩn cần tẩy đi; hòa tan hoặc xà phòng hóa được dầu mỡ động thực vật hoặc nhũ tương hóa hay huyền phù hóa được dầu mỡ khoáng hay các hạt bẩn rắn; làm mềm nước để tránh hình thành các hợp chất không tan của Ca và Mg; dễ rửa sạch sau khi tẩy; không xâm thực hay làm mờ bề mặt kim loại; trung hòa tốt các axit theo vào cùng vật tẩy nhưng không gây biến động pH; không đòi hỏi thời gian tẩy quá lâu và thiết bị quá phức tạp; cho bề mặt tẩy đạt yêu cầu của bước tiếp theo (mạ, anot hóa, sơn, ...); không sinh quá nhiều bọt khi tẩy cũng như khi rửa sau đó.

Trong công nghiệp, dung dịch tẩy thường có các thành phần : xút, photphat, thủy tinh lỏng, xà phòng, chất tẩy rửa tổng hợp (chất hoạt động bề mặt, chất nhũ hóa, ...), chất hữu cơ có phân tử lượng lớn (gelatin, dextrin,...), natri cacbonat,...

NaOH là chất quan trọng nhất để làm sạch kim loại, ngoài tác dụng nói trên nó còn phá hủy nhiều chất hữu cơ, hòa tan kim loại lưỡng tính và các oxyt của chúng.

Tùy theo nồng độ kiềm mà chia dung dịch tẩy dầu mỡ hóa học thành 3 nhóm : Dung dịch kiềm đặc, tối đa là 100 g/l, (pH 12 - 14) để tẩy sơ bộ cho thép; dung dịch kiềm vừa (pH 11 - 12) để tẩy cho các vật trước khi mạ; dung dịch kiềm loãng, không quá 50 g/l, (pH 10 - 11) để tẩy cho kim loại màu và kim loại nhẹ. Để tẩy cho các kim loại tan trong kiềm như Al, Zn, Sn, dùng dung dịch kiềm yếu : NaCO_3 , K_2CO_3 , Na_3PO_4 , (không dùng NaOH) .

NaOH đặc quá dễ tạo thành màng oxyt trên thép, đồng, hợp kim đồng gây thụ động hoặc gây ăn mòn đối với các kim loại nhẹ (khi pH 10), hay kim loại màu (khi pH > 12,5).

Na_3PO_4 và $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ thủy phân cho môi trường kiềm, có tính đệm, có tính hoạt động bề mặt (keo tán chất bẩn), giảm độ cứng của nước (tạo phức với Ca, Mg), giúp cho việc rửa sạch NaOH và Na_2CO_3 sau tẩy được dễ dàng hơn.

Thủy tinh lỏng $m \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ cho tính kiềm, tính đệm, có tác dụng ức chế và nhũ hóa. Khi thủy phân tạo thành axit silicic không tan, ở dạng keo, có khả năng làm phân tán chất bẩn rắn, cải thiện tính tẩy rửa bề mặt và ngăn cản chất bẩn kết tủa trở lại trên bề mặt đã tẩy. Khi kết hợp với chất hoạt động bề mặt sẽ thành tác nhân thấm ướt, nhũ hóa và chống kết bông (cho kiềm) rất tốt. Sau khi tẩy trong dung dịch có thủy tinh lỏng trên mặt kim loại bao giờ cũng còn lại một màng mỏng nhưng rất dễ rửa sạch trong nước trung tính hay kiềm nhẹ.

Na_2CO_3 thủy phân cho ra NaOH, có tính đệm, làm mềm nước, tăng tác dụng của các chất hoạt động bề mặt.

Chất hoạt động bề mặt hiện có hàng ngàn loại khác nhau, cần phải chọn loại có khả năng phân hủy được nhờ vi khuẩn (chất mềm sinh học) để dễ dàng khử độc cho nước thải sau khâu tẩy rửa. Nồng độ chất hoạt động bề mặt từ 1 đến 8 g/l tùy loại. Chất hoạt động bề mặt loại phân tử hoặc hỗn hợp loại phân tử và loại anion thích hợp cho tẩy ngâm và tẩy phun; loại anion thích hợp cho tẩy điện hóa; một số loại phân tử không sinh bọt nên thường được dùng hỗn hợp với loại anion để khống chế lượng bọt cho thích hợp; loại cation và loại lưỡng tính thường để lại lớp màng mỏng trên mặt kim loại có tác dụng chống oxyt hóa, chống gỉ.

Xà phòng và chất tẩy rửa tổng hợp làm giảm sức căng bề mặt, nhũ hóa dầu, huyền phù hóa các chất bẩn rắn. Có chất cho nhiều bọt, ít bọt hoặc không bọt, khi tẩy phun hay tẩy điện hóa cần chọn loại cho ít bọt hay không bọt. Xà phòng dùng cho trường hợp tẩy những các vật rất bẩn nhưng không

được dùng nước cứng. Chất tẩy rửa tổng hợp dùng được cho cả nước cứng và nước mềm, cho tẩy phun và tẩy điện hóa.

Để bảo vệ môi trường gần đây người ta sản xuất các chất tẩy rửa chứa rất ít hoặc không chứa photphat và thay vào đó là các hợp chất vòng càng như natri gluconat, natri heptagluconat, natri xitrat, NTA (trisodium nitrilotriacetate), EDTA (tetrasodium etylendiamine tetraacetate), trietanolamin,...

Bảng 3.2. *Thành phần dung dịch tẩy dầu mỡ hóa học*

Thành phần (g/l) và chế độ tẩy	Dung dịch số						
	1	2	3	4	5	6	7
"Labomid" hay "Impulse"	20-30	-	-	-	-	-	-
"Udyprep 110 EC"	-	-	-	-	-	-	40-80
Chất tẩy rửa "OCA-1"	-	-	-	-	10-50	-	-
NaOH	-	5-15	20-40	8-12	-	-	-
Na ₃ PO ₄ .12 H ₂ O	-	15-35	5-15	20-50	-	15-35	-
Na ₂ CO ₃	-	15-35	-	-	-	15-35	-
Chất hoạt động bề mặt	-	3-5	3-5	-	-	3-5	-
Na ₂ SiO ₃ (thủy tinh lỏng)	-	-	10-30	25-30	-	-	-
Nhiệt độ, °C	60-80	60-80	50-70	40-70	70-80	60-80	40-70
Thời gian tẩy, ph	3-10	3-20	2-5	3-10	7-10	5-20	5-15

Nhiệt độ tẩy dầu mỡ thường là 70 - 90 °C, ở nhiệt độ này quá trình xà phòng hóa và nhũ hóa xảy ra mạnh nhất. Thời gian tẩy phụ thuộc vào mức độ bẩn và dao động từ 3 đến 20 ph. Tăng nhiệt độ và khuấy dung dịch hiệu quả tẩy sẽ tăng lên.

Thành phần một số dung dịch tẩy dầu mỡ hóa học được giới thiệu trong bảng 3.2. Hiện nay các hãng chế tạo thường cung cấp các *chế phẩm tổng hợp tẩy dầu mỡ* mang các mã hiệu khác nhau, trong đó có nhiều loại rất tốt, sử dụng tiện lợi, ví dụ, chất tẩy rửa Labomid, chất Detalin, chất Udyprep 110 EC (Singapor) hay chất Ace clean A-110 (Nhật Bản) ,...

Dung dịch 1 tẩy cho mọi kim loại và hợp kim. Dung dịch 2 và 3 tẩy thép. Dung dịch 4 và 5 tẩy nhôm và hợp kim nhôm. Dung dịch 6 tẩy cho mọi kim loại và hợp kim trừ nhôm và hợp kim nhôm đã đánh bóng. Dung dịch 7 tẩy cho thép, đồng, đồng thau và kẽm.

Ngoài các dung dịch tẩy có tính vạn năng nói trên còn có các dung dịch đặc biệt chuyên để tẩy sạch thuốc mài và đánh bóng, chuyên tẩy chất bôi trơn nhiệt độ thấp, chuyên tẩy huyền phù dầu-nước dùng trong chế tạo cơ khí, chuyên cho tẩy phun ,... hoặc có những chất tẩy rửa tổng hợp thay thế cho

dung môi hữu cơ, lại có khả năng tẩy rửa mạnh hơn các dung dịch kiềm, các chất này đều mang tên mã hóa như KM -1, MC-6, OC-1, Vimol, Triac-A, Omega-1 ,... do các hãng chế tạo cung cấp, có kèm theo hướng dẫn sử dụng.

3.3. TẨY DẦU MỠ ĐIỆN HÓA

Tẩy dầu mỡ điện hóa cho bề mặt rất sạch, thời gian tẩy ngắn, thường dùng vào khâu làm sạch lần cuối để lấy đi màng dầu mỡ còn sót lại sau các khâu tẩy trước đó. Dung dịch tẩy điện hóa có thành phần giống như dung dịch tẩy dầu mỡ hóa học nhưng nồng độ loãng hơn. Có thể dùng dòng một chiều hay xoay chiều cho tẩy điện hóa. Khi dùng dòng một chiều thì vật tẩy có thể là catot hoặc anot. Trong quá trình điện phân các bọt khí nhỏ (hydro hay oxy) thoát ra trên điện cực (vật tẩy) sẽ lôi các màng hay giọt dầu mỡ bong ra nên tốc độ tẩy nhanh hơn. Tẩy anot chậm hơn tẩy catot vì dung dịch sát anot không bị kiềm hóa nên quá trình xà phòng hóa xảy ra chậm hơn, đồng thời thể tích khí oxy thoát ra bé hơn thể tích hydro mà bọt khí oxy lại to hơn bọt khí hydro nên tác dụng lôi màng, giọt dầu mỡ kém hơn. Tẩy anot còn làm bề mặt xám, đen do bị oxy hóa bởi oxy thoát ra. Nhưng tẩy catot kim loại lại bị giòn hydro, vì vậy không nên tẩy catot lâu, nhất là tẩy cho các vật mỏng, cho nhíp, lò xo,... Hiện nay đã có các chế phẩm tổng hợp, dưới các tên mã hóa khác nhau, cho vào bể tẩy điện hóa để khắc phục hiện tượng giòn hydro rất hữu hiệu. Ví dụ, chất ức chế loại polyme chứa nitro, có phân tử lượng thấp, chống giòn hydro cho thép rất triệt để, đồng thời chống sinh bọt trên mặt dung dịch, làm mất nguy cơ tạo ra hỗn hợp nổ (giữa oxy và hydro). Trong thực tế hay tẩy liên hoàn: lúc đầu tẩy catot 5 -6 ph, sau đó tẩy anot 1 - 2 ph. Nếu thực hiện hai lần tẩy ấy trong hai bể riêng biệt thì ở bể tẩy anot dùng catot thép, còn ở bể tẩy catot dùng anot kền, thép mạ kền, thép không gỉ; vì nếu dùng anot bằng thép thường sẽ bị tan (tuy rất ít) làm bẩn dung dịch và ion sắt sẽ kết tủa lên mặt vật tẩy. Điều này rất bất lợi đối với trường hợp tẩy catot cho đồng, hợp kim đồng, bề mặt đã đánh bóng. Tẩy dầu mỡ điện hóa cho đồng, kẽm, nhôm và các hợp kim của chúng chỉ được tiến hành trên catot.

Nhược điểm của tẩy dầu mỡ điện hóa là khó tẩy sạch trong các khe, khuất, lỗ,... cho các vật có hình thù phức tạp vì khả năng phân bố của dung dịch thấp.

Thành phần dung dịch, chế độ tẩy dầu mỡ điện hóa được trình bày trong bảng 3.3. Dung dịch 1,2,3 tẩy trên khung treo, dung dịch 5 tẩy trong thùng quay, dung dịch 4 tẩy bằng dòng xoay chiều. Dung dịch 6 tẩy cho đồng, NaCN vừa có tác dụng tẩy dầu mỡ vừa hoạt hóa bề mặt đồng; lớp mạ

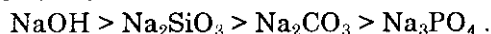
đồng trên thép tẩy catot trong dung dịch 6 rồi chuyển sang tẩy anot trong dung dịch 7. Dung dịch 8 tẩy cho hợp kim kẽm.

Bảng 3.3. *Dung dịch tẩy dầu mỡ điện hóa*

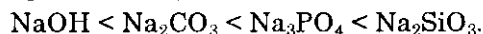
Thành phần (g/l) và chế độ tẩy	Thép					Đồng		Hợp kim kẽm
	Dung dịch số							
	1	2	3	4	5	6	7	8
NaOH	20-40	5-10	-	45-55	60-70	10-15	10-15	8-12
Na ₂ CO ₃	20-40	20-40	25-30	-	10-20	25-30	25-30	8-12
Na ₃ PO ₄	20-40	20-40	25-30	10-20	5-10	25-30	25-30	4-6
Na ₂ SiO ₃	-	3-5	-	15-25	-	-	-	-
NaCN	-	5-15	-	-	-	10-15	-	-
Na ₅ P ₃ O ₁₀	-	-	-	10-20	-	-	-	-
Chất HĐBM	-	-	1-2	0,1-0,2	0,1-1	-	-	-
Trilon B	-	-	-	-	4-6	-	-	-
Nhiệt độ, °C	60-80	60-80	60-70	75-85	35-40	65-70	40-50	60-70
D _c , A/dm ²	2-10	2-10	10	4-8	1-1,5	2-5	-	1-2
D _a , A/dm ²	2-10	2-10	-	3-5	-	-	2-3	-
t _c , ph	3-10	3-10	10	4	3,5	4	-	0,5
t _a , ph	1-3	1-3	-	1-2	-	-	1-2	-

Chọn dung dịch cần lưu ý đến độ dẫn điện, khả năng thấm ướt, khả năng nhũ hóa, khả năng ăn mòn nền và cực đối.

Độ dẫn điện của dung dịch giảm theo thứ tự sau :



Khả năng nhũ hóa tăng theo thứ tự sau :



Hiện nay các hãng sản xuất vật tư kỹ thuật mạ điện thường cung cấp chất tẩy rửa điện hóa ở dạng tổ hợp dưới những tên thương mại khác nhau, có kèm theo hướng dẫn cách sử dụng, trong số đó có nhiều chất khá tốt, Ví dụ, chất Udyprep 220 EC chỉ cần 30-60 g/l với nhiệt độ tương đối thấp (40-70 °C), tẩy ở 5 - 10 A/dm² từ 2 - 4 ph trên catot hoặc anot đã cho bề mặt thép, đồng, hợp kim đồng rất sạch.

Trong quá trình tẩy dầu mỡ điện hóa cần gạt bỏ lớp bọt trên bề mặt dung dịch, để tránh tạo thành hỗn hợp nổ giữa hydro và oxy. Muốn vậy cần dùng phụ gia chống sinh bọt, hạn chế dùng chất hoạt động bề mặt hay chất nhũ hóa sinh nhiều bọt.

Tăng nhiệt độ sẽ tăng tốc độ tẩy, đồng thời tăng cả độ dẫn điện cho dung dịch, làm giảm điện thế bể, tiết kiệm điện năng. Tăng mật độ dòng điện

sẽ tăng tốc độ tẩy. Điện thế trên bề tẩy điện hóa thường dao động trong khoảng 3 - 10 V, vì vậy cần dùng nguồn điện có điện thế 6 - 12 V.

3.4. TẨY SẠCH TRONG SIÊU ÂM

Dùng máy phát siêu âm truyền sóng dao động có tần số không nhỏ hơn 20 kHz vào dung môi hay dung dịch kiềm thì tẩy rửa sẽ *nhANH hơn và sạch hơn* rất nhiều. Lúc đó không chỉ dầu mỡ mà cả gỉ, oxyt, cặn bẩn, ... đều được tẩy sạch, kể cả trong khe, rãnh, lỗ sâu, chân ren, ... Vì có nhiều ưu điểm như vậy nên trong công nghiệp sản xuất đồng hồ, linh kiện điện tử, bán dẫn, công nghệ cao, ... rất hay dùng siêu âm vào việc tẩy rửa.

Khi cho sóng siêu âm lan truyền vào chất lỏng sẽ làm xuất hiện những vùng áp suất rất cao xen kẽ với những vùng áp suất rất thấp, sau đó chúng lại hoán vị cho nhau với tần số rất lớn. Nếu cường độ dao động đủ lớn thì những biến đổi đột ngột về áp suất luân phiên về không gian và thời gian trong môi trường tẩy tạo ra tác dụng xâm thực rất mãnh liệt, bào sạch mọi tạp chất trên bề mặt vật tẩy.

Tăng nhiệt độ sẽ tăng tác dụng tẩy rửa của siêu âm lên. Thành phần chất lỏng cũng ảnh hưởng đến tốc độ và chất lượng tẩy bằng siêu âm. Nếu chất lỏng không có tác dụng hóa học gì với chất bẩn thì tẩy siêu âm chỉ có tác dụng vật lý và cơ học là xâm thực để bào sạch bề mặt, nếu chất lỏng lại có thể hòa tan hay xà phòng hóa được chất bẩn thì tẩy trong siêu âm còn có thêm tác dụng hóa lý nữa. Bảng 3.4 trình bày một số dung dịch tẩy dầu mỡ bằng siêu âm.

Bảng 3.4. *Một số dung dịch tẩy dầu mỡ trong siêu âm.*

Thành phần (g/l)	Dung dịch số					
	1	2	3	4	5	6
NaOH	5 - 10	-	25 - 30	-	-	-
Na ₂ CO ₃	15 - 35	4 - 6	-	-	3 - 5	-
Na ₃ PO ₄ .12 H ₂ O	40 - 60	6 - 8	-	30 - 40	3 - 5	-
Na ₂ SiO ₃	-	10 - 12	20 - 25	-	-	5 - 15
Chất HĐBM (*)	-	-	-	1 - 3	1 - 3	-
NaNO ₂	-	-	10 - 12	-	-	-
K ₂ Cr ₂ O ₇	-	-	-	-	0,5 - 0,8	-

(*) Chất hoạt động bề mặt

Dung dịch 1 tẩy được cho cả kim loại đen và kim loại màu; dung dịch 2 tẩy cho đồng, kẽm, nhôm; dung dịch 3 tẩy cho thép; dung dịch 4, 5 và 6 tẩy

cho đồng và hợp kim đồng. Tần số dao động của siêu âm khoảng 20 kHz có tác dụng xâm thực mạnh nhất, nên thường dùng để tẩy cho các vật thô, to và các vật có hình dạng đơn giản. Nhưng khi tẩy cho vật bé lại có hình thù phức tạp, có khe hẹp, lỗ sâu,... thì phải dùng tần số cao đến 200 - 500 kHz. Cường độ siêu âm khi tẩy phải đạt từ 1,5 đến 2,5 W/cm²; tần số càng cao thì cường độ (công suất) đòi hỏi càng thấp. Thời gian tẩy trong siêu âm từ 2 - 4 ph. Vật tẩy không nên chồng chất hoặc che khuất lẫn nhau trong bể tẩy, cần đặt gần và hướng chúng về phía nguồn phát siêu âm. Tùy yêu cầu mà có thể tẩy siêu âm 1, 2 hay 3 lần. Chất lỏng tẩy phải được định kỳ làm sạch hoặc thay mới.

3.5. XÁC ĐỊNH ĐỘ SẠCH SAU TẨY DẦU MỠ

Có nhiều cách đánh giá độ sạch sau tẩy dầu mỡ :

- Kính hiển vi : quan sát bề mặt thử dưới độ phóng đại từ 10 - 200 lần, xác định kích thước và chiều dày lớp bẩn dầu mỡ;

- Phân tích trọng lượng : dùng giấy lọc thấm sạch dầu mỡ rồi cân và phân tích;

- Phương pháp huỳnh quang : chiếu tia cực tím lên bề mặt đã tẩy, chất bẩn dầu mỡ sẽ phát huỳnh quang. Mức độ sạch dầu mỡ được đánh giá qua cường độ phát quang và nhờ đó đã chế tạo ra một dụng cụ điện tử có khả năng kiểm tra liên tục độ sạch của vật tẩy dầu mỡ;

- Phương pháp đơn giản và tiện lợi nhất là quan sát màng nước trên vật tẩy: nếu nước thấm ướt đều trên toàn bộ bề mặt là đã tẩy sạch dầu mỡ; nếu chỗ nào còn dầu mỡ, nước sẽ không thấm ướt mặt kim loại mà co lại thành giọt. Hạn chế của cách này là nếu dung dịch tẩy có chất hoạt động bề mặt thì chúng có thể hấp phụ lên cả kim loại lẫn màng dầu mỡ làm cho nước thấm ướt mọi nơi, kể cả màng dầu mỡ. Lúc đó phải quan sát thật kỹ và phải rửa trong nước đã axit hóa để loại bỏ chất hoạt động bề mặt hấp phụ từ dung dịch kiểm tra trước đó.

Để đánh giá đúng chất lượng tẩy dầu mỡ cần theo các quy định sau :

- Không quan sát màng nước ở chỗ nóng hoặc luồng gió;

- Vật cần thử, lấy từ bể rửa ra, để nghiêng 45° rồi mới quan sát;

- Đánh giá độ sạch trong một phạm vi không dưới 1 dm².

Chương 4

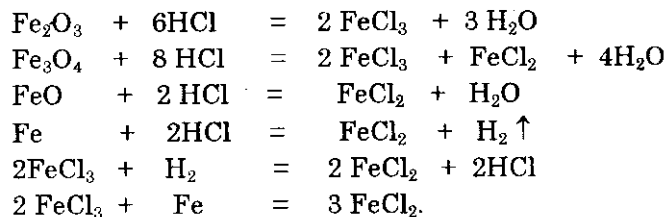
TẨY GỈ HÓA HỌC VÀ ĐIỆN HÓA

4.1. TẨY GỈ KIM LOẠI ĐEN

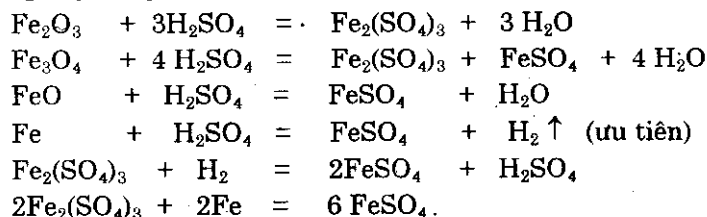
4.1.1 Tẩy gỉ hóa học

Bề mặt kim loại đen thường phủ lớp gỉ gồm (từ trong ra ngoài) FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ và các hydroxyt của sắt (II) và (III). Tẩy hóa học để loại bỏ chúng thường dùng axit loãng H₂SO₄ hoặc HCl hoặc hỗn hợp của chúng. Trong quá trình tẩy gỉ, kim loại nền cũng bị hòa tan và làm thoát khí hydro. Mức độ hòa tan nền nhiều hay ít tùy thuộc bản chất axit, nồng độ axit, nhiệt độ tẩy:

HCl chủ yếu hòa tan các oxyt. H₂SO₄ chủ yếu hòa tan sắt nền và khí hydro thoát ra làm rơi lớp oxyt rồi rơi ra. Tác dụng giữa HCl loãng với gỉ và nền sắt như sau :



Tác dụng giữa H₂SO₄ loãng với gỉ và nền sắt như sau :



Nồng độ axit cho tốc độ tẩy nhanh nhất là 20 -25% trọng lượng (bảng 4.1) , nhưng để nền ít bị ăn mòn chỉ nên dùng nồng độ dưới 20% trọng lượng. *Thời gian tẩy* sẽ rút ngắn khi tăng *hiệu suất* (bảng 4.2).

Bảng 4.1. Thời gian tẩy gỉ ở nhiệt độ thường phụ thuộc vào nồng độ axit

Phần trọng lượng	Thời gian tẩy, ph		Phần trọng lượng	Thời gian tẩy, ph	
	trong HCl	trong H ₂ SO ₄		trong HCl	trong H ₂ SO ₄
0,02	90	135	0,20	10	85
0,05	55	135	0,25	9	65
0,10	18	120	0,30	-	75
0,15	15	90	0,40	-	95

Bảng 4.2. Thời gian tẩy gỉ phụ thuộc nhiệt độ

Phần trọng lượng	Thời gian tẩy (ph), ở các nhiệt độ					
	18 °C	40 °C	60 °C	18 °C	40 °C	60 °C
	HCl			H ₂ SO ₄		
0,05	55	15	-	135	45	13
0,10	18	6	-	120	32	8

Tốc độ tẩy của HCl phụ thuộc chủ yếu vào nồng độ, còn của H₂SO₄ phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ. Vì vậy không nên tẩy trong HCl ở nhiệt độ cao hơn 40 °C, tránh bốc hơi HCl độc hại, sắt tan nhiều làm nhám bề mặt. Tốt nhất dùng HCl nồng độ 150 - 200 g/l và tẩy ở nhiệt độ thường. Nồng độ sắt trong dung dịch H₂SO₄ càng tăng thì tốc độ tẩy của nó càng giảm, trong khi đó ở dung dịch HCl tốc độ tẩy lại có điểm cực đại ứng với nồng độ sắt trong dung dịch là 16% trọng lượng. Nồng độ giới hạn các muối sắt dung dịch tẩy trình bày trong bảng 4.3.

Bảng 4.3. Nồng độ tối đa của muối sắt trong dung dịch tẩy gỉ

Muối sắt (g/l)	Phương pháp tẩy	
	nhúng	phun
FeSO ₄	150 - 180	250 - 300
FeCl ₂	200 - 220	300 - 380
Fe ₃ (PO ₄) ₂	20 - 25	15 - 18

Ưu điểm của tẩy trong H_2SO_4 là rẻ, không bay hơi cho dù đun nóng đến $100^\circ C$, để thu hồi $FeSO_4$ bằng cách giảm nhiệt độ dung dịch tẩy. Ưu điểm của tẩy trong HCl là không phải đun nóng dung dịch, được bề mặt trắng, sạch, nhẵn.

Tẩy bề mặt gỉ nặng : lớp gỉ dày phải dùng hỗn hợp $H_2SO_4 + HCl + NaCl$. Tác dụng của $NaCl$ là tăng tốc độ tẩy gỉ, hạn chế tẩy mòn nền sắt, giảm độ giòn hydro.

Tẩy bề mặt có lớp sơn hay lớp gỉ dày, hoặc không được phép ăn mòn nền, phải dùng H_3PO_4 . Lúc đó vật phải được rửa cẩn thận, sau đó tẩy sơ bộ trong dung dịch H_3PO_4 1 - 2% nóng khoảng 0,3 - 0,5 ph rồi mới tẩy trong dung dịch H_3PO_4 10 - 20% trọng lượng.

Khi tẩy gỉ, hydro thoát ra, một phần thấm vào kim loại gây giòn hydro. Nhiệt độ tẩy càng cao càng bị giòn. Vì vậy không nên tẩy gỉ (nhất là ở nhiệt độ cao) cho vật mảnh, làm bằng thép tôi già, cho lò xo, nhíp, Để giảm bớt giòn hydro cho vật tẩy, dung dịch thường cho thêm *chất ức chế*, lúc đó hydro khó thoát ra nên bề mặt không bị tẩy quá mức, đồng thời còn tiết kiệm được axit, tránh bốc nhiều mù, giảm được độc hại.

Yêu cầu đối với chất ức chế dùng trong tẩy gỉ là : không làm giảm cơ lý tính kim loại tẩy; không làm giảm tốc độ tẩy gỉ, oxyt; khi dung dịch loãng dần và tích tụ nhiều muối sắt chất ức chế vẫn phải làm việc tốt; hấp phụ kịp thời lên vật tẩy nhất là khi cần tẩy liên tục và thật nhanh cho kim loại (trường hợp mạ dây, băng,...). Chất ức chế có thể là một chất hữu cơ hoặc hỗn hợp nhiều chất hữu cơ và thường được các nhà sản xuất mã hóa thành tên thương mại, nhưng tựu trung chúng vẫn chỉ là : các loại nhựa, các amin mạch thẳng, các dẫn xuất vòng thơm, các hợp chất dị vòng, các albumin, urotropin, Trong dung dịch axit, chất ức chế hấp phụ lên anot hoặc catot của các vi pin trên mặt kim loại làm cho chúng kém hoạt động nên kim loại hòa tan chậm hơn.

Thành phần dung dịch và chế độ tẩy gỉ cho thép cacbon, thép hợp kim thấp, thép hợp kim vừa và gang trình bày trong bảng 4.4. Sau khi tẩy trong dung dịch có H_3PO_4 bao giờ cũng phải hoạt hóa lại để loại bỏ hết màng photphat. Để tẩy hết vết cát, xỉ trên các vật đúc bằng gang hay thép phải dùng dung dịch HF 3-4%, nếu vật lại có cả vảy gỉ thì phải thêm vào dung dịch trên 10-15% H_2SO_4 .

Sau khi tẩy, trên mặt thép có thể sinh ra mùn đen (nhất là tẩy trong H_2SO_4), để loại bỏ mùn có thể làm theo một trong các cách sau :

- Nhúng vào dung dịch HNO_3 đặc;
- Nhúng vào dung dịch CrO_3 250g/l + H_2SO_4 3-5 g/l;
- Gia công anot trong dung dịch $NaOH$ 60-100 g/l và $D_a = 5-10 A/dm^2$;

- Nhúng vào dung dịch NaNO_2 200g/l trong 1-2 ph; sau đó vào dung dịch HCl 1:1 trong 20-30 s.

Bảng 4.4. Dung dịch tẩy gỉ hóa học cho thép và gang

Thành phần (g/l) và chế độ tẩy	Thép, gang	Thép, thép cõva			Gang đúc	Thép
	1	2	3	4	5	6
H_2SO_4	150 - 200	-	-	-	-	100-120
HCl	-	120-200	150-350	200-250	-	-
H_3PO_4	-	-	-	-	120-160	-
Chất ức chế 1	3 -5	40-50	-	-	-	0,8-1,0
Chất ức chế 2	3 -5	-	-	5-7	-	8-10
Urotropin	-	-	40-50	-	-	-
Nhiệt độ, °C	40 - 80	18-25	15-45	15-30	60-70	60-80
Chú thích : - Thời gian tẩy cho đến khi hết gỉ, oxyt - Dung dịch 6 tẩy cho vật bằng thép cán độ chính xác cao						

Tẩy hóa học cho thép không gỉ dùng hỗn hợp các axit có hoạt tính cao (HNO_3 , HCl , HF) với nồng độ đặc hơn, bởi vì bề mặt của chúng có lớp thụ động rất bền vững. Bảng 4.5 trình bày một số dung dịch tẩy thép không gỉ.

Bảng 4.5. Dung dịch tẩy thép không gỉ

Thành phần (g/l) và chế độ tẩy	Dung dịch số					
	1	2	3	4	5	6
H_2SO_4	-	-	-	80-110	-	350-450
HCl	-	-	-	-	90-100	70-90
HNO_3	50-150	350-400	220-240	70-200	-	70-90
HF	15-50	15-25	-	15-50	-	-
NaF	-	-	20-25	-	-	-
NaNO_3	-	-	-	-	-	-
NaCl	-	-	20-25	-	-	-
Carbon sunfua	-	-	-	1,0-1,6	-	-
Nhiệt độ, °C	15-30	15-30	15-30	15-30	40-45	40-45
Thời gian, ph	~ 60	15-20	~ 60	~60	10-15	1-2

Các dung dịch 1- 4 để tẩy thép crom- niken và thép crom- niken- molipden, trong đó dung dịch 1 và 3 dùng để làm bỏ lớp oxyt sau khi gia công nhiệt và hàn các loại thép trên. Dung dịch 5 và 6 để tẩy thép crom. Dung dịch sau cũng có thể tẩy thép không gỉ ở nhiệt độ thường : $H_2SO_4 + CrO_3 + HF$ mỗi thứ 60g/l. Trong các dây chuyền mạ liên tục đôi khi thép không gỉ được tẩy theo hai bước liên tiếp : bước đầu trong dung dịch H_2SO_4 20 - 50% thể tích, ở 65 - 82 °C, bước tiếp theo trong hỗn hợp H_2SO_4 1% + HCl 0,1% thể tích, ở nhiệt độ phòng.

Để tẩy từng phần hoặc tẩy cho vật quá to không cho vào bể được, người ta dùng loại kem tẩy đặc biệt. Thành phần của chúng tương tự như các dung dịch tẩy nhưng có thêm chất độn (đất trích trùng, đất á sét nhẹ, amian, ...), ví dụ, một loại kem có thành phần sau :

H_2SO_4	(d 1,84)	29 cm ³
H_3PO_4	(d 1,70)	46 cm ³
HCl	(d 1,19)	356 cm ³
Urotropin		6 g
Kiểm xenlulo sunfit (d 1,22)		50 cm ³
Amian nghiền mịn		400 g
Nước		590 cm ³

Dùng dao, bay, xẻng, ... trát kem tẩy lên, để yên 1 - 6 h, sau đó rửa sạch.

Lớp vảy gỉ dày trên vật có hình dạng phức tạp có thể tẩy sạch trong NaOH nóng chảy ở 420 - 480 °C hoặc trong hỗn hợp nóng chảy ở 450 - 500 °C của NaOH và $NaNO_3$ với tỷ lệ 3:1 trong 10 - 45 ph.

Để tăng tốc độ tẩy cho mọi trường hợp cần rung, lắc vật tẩy, hoặc phun mạnh dung dịch lên vật tẩy hay tẩy trong trường siêu âm. Tẩy phun tăng năng suất gấp 5 - 7 lần lại ít bị giòn hydro hơn tẩy ngâm. Góc phun (giữa tia dung dịch và bề mặt tẩy) từ 45 - 90 °; tốc độ tia dung dịch 15 - 30 m/s đối với H_2SO_4 và 20 - 26 m/s đối với HCl. Tốc độ tẩy càng nhanh khi tăng tốc độ tia dung dịch, tăng nhiệt độ, tăng góc phun. Tốc độ tẩy phun nhanh hơn tẩy ngâm gấp 2,5 - 5 lần trong H_2SO_4 và 5 - 10 lần trong HCl.

Tẩy gỉ kết hợp đồng thời với tẩy dầu mỡ được áp dụng cho trường hợp vật dính ít dầu mỡ. Thành phần dung dịch (bảng 4.6) sẽ phải có cả axit lẫn chất nhũ hóa.

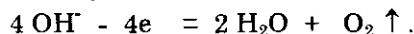
Dung dịch 1-3 để tẩy kim loại đen, thời gian tẩy 3-10 ph. Riêng dung dịch 1 và 2 dùng để tẩy rất tốt cho khuôn có bôi dầu bảo quản. Dung dịch 4 để tẩy cho nhôm trước khi anot hóa.

Bảng 4.6. *Dung dịch tẩy gỉ kết hợp với tẩy dầu mỡ*

Thành phần (g/l) và chế độ tẩy	Dung dịch số			
	1	2	3	4
H ₃ PO ₄	200-220	200-220	150-200	-
H ₂ SO ₄	100-120	-	-	-
HCl	-	-	150-180	-
NaOH	-	-	-	10-30
NaF	-	-	-	40-60
Na ₃ PO ₄	-	-	-	40-50
Na ₂ SiO ₃	-	-	-	4-6
Sintanol DC-10	10-12	10-12	-	-
Urotropin	-	-	30-40	-
Nhiệt độ, °C	50-60	50-60	20-30	50-70

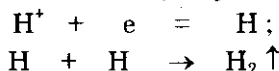
4.1.2. Tẩy gỉ điện hóa

Vật tẩy có thể là anot hay catot. Khi tẩy anot, gỉ bị hòa tan điện hóa, đồng thời bị tẩy ra do tác dụng cơ học của khí oxy sinh ra trên vật tẩy :



Dung dịch là H₂SO₄ hay HCl và luôn có mặt các muối sắt. Catot bằng chì, hợp kim chì. Sau khi tẩy được bề mặt rất sạch, hơi nhám, tạo điều kiện cho lớp mạ gắn bám tốt. Tẩy anot diễn ra rất mãnh liệt, nên không được tẩy quá lâu. Tẩy anot lâu còn có thể tạo thành màng thụ động trên vật tẩy. Tẩy anot được dùng cho thép cacbon, thép hợp kim thấp và cho vật có hình dạng đơn giản.

Tẩy catot sẽ có hydro sinh ra trên vật tẩy :



Nguyên tử H sẽ khử một phần oxyt thành kim loại ; bọt khí hydro làm tẩy lớp gỉ nên dễ bong ra. Dung dịch là axit hoặc muối , có độ dẫn điện cao; tốt nhất là dùng hỗn hợp HCl và H₂SO₄. Anot bằng chì, hợp kim Pb- Sb(6-10%) hay gang silic (20-24% Si). Tẩy catot chủ yếu dùng cho thép cacbon; không dùng cho kền và crom. Không nên tẩy catot quá lâu vì dễ bị giòn hydro. Để tẩy được đều khắp và giảm bớt giòn hydro thường cho một ít các muối thiếc hay chì vào dung dịch. Sn và Pb bám lên chỗ đã tẩy sạch làm tăng quá thế thoát hydro nên lượng khí hydro sinh ra giảm đi rất nhiều. Lớp chì và thiếc tẩy bỏ rất dễ dàng trong dung dịch kiềm trên anot.

Mật độ dòng điện (*D*) trong tẩy anot hay catot nên dùng trên 5 A/dm² , vì *D* cao tốc độ tẩy sẽ lớn; tuy nhiên tốc độ tẩy còn phụ thuộc đồng thời vào bản chất và trạng thái lớp gỉ nữa. Bảng 4.7 giới thiệu một số dung dịch tẩy gỉ điện hóa cho thép cacbon và thép không gỉ.

Dung dịch 1-3 để tẩy anot, trong đó dung dịch 1 dùng cho vật bị gỉ nặng, dung dịch 3 dùng cho vật có hình thù phức tạp, catot bằng thép hoặc chì. Dung dịch 4, 5 để tẩy catot, chủ yếu dùng cho vật bị oxy hóa do gia công nhiệt, cán nóng, hàn,..., anot bằng gang silic (20-24% Si). Dung dịch 6 tẩy bằng dòng xoay chiều, điện thế 10-20 V. Dung dịch 7, 8 cũng được dùng để tẩy thép hợp kim. Thép không gỉ còn có thể tẩy catot ở nhiệt độ phòng trong các dung dịch H_2SO_4 hay HCl có nồng độ từ 5-50% thể tích.

Bảng 4.7. Dung dịch tẩy gỉ điện hóa cho kim loại đen

Thành phần (g/l) và chế độ tẩy	Thép cacbon					Thép không gỉ		
	1	2	3	4	5	6	7	8
H_2SO_4	200-250	-	640	100-150	50-60	35-40	80-100	35-40
HCl	-	8-10	-	-	25-30	-	-	-
HNO_3	-	-	-	-	-	25-30	-	-
H_3PO_4	-	-	970	-	-	-	-	45-55
$FeSO_4 \cdot 7 H_2O$	1-2	-	-	-	-	-	-	-
$NaCl$	20-25	40-50	-	-	15-20	-	-	-
$FeCl_2 \cdot 6 H_2O$	-	140-150	-	-	-	-	-	-
Trietanolamin	-	-	5-10	-	-	-	-	-
$D, A/dm^2$	5-10	5-10	10-60	3-10	8-10	5-10	20-30	5-6
Nhiệt độ, °C	40-50	18-35	70-80	40-50	60-70	15-20	40-50	30-40
Thời gian, ph	10-20	5-10	3-10	10-15	10-15	5-10	5-10	5-10

Ngày nay hay dùng *muối axit khô* để tẩy gỉ hóa học hay điện hóa cho thép cacbon, thép không gỉ và một số kim loại màu. Đó là một hỗn hợp ở dạng bột khô của H_2SO_4 với các muối (như $NaHSO_4$,...) và các chất hoạt động bề mặt, chất hoạt hóa, ... rất tiện lợi cho việc sử dụng, đóng gói và chuyên chở.

4.2. TẨY GỈ KIM LOẠI MÀU

4.2.1. Tẩy đồng và hợp kim đồng

Tẩy đồng và hợp kim đồng được tiến hành trong H_2SO_4 hay trong hỗn hợp HNO_3 với H_2SO_4 hay với HCl . Thường được tẩy làm hai bước: bước đầu tẩy sơ bộ cho hết gỉ, bẩn; bước sau tẩy bóng, nhẵn,... H_2SO_4 không hòa tan đồng nhưng hòa tan mạnh đồng oxyt nên được dùng để tẩy cho vật đã qua cán, ép, ủ, ... HNO_3 đặc hay loãng đều hòa tan mạnh đồng và sinh ra khí NO hoặc NO_2

rất độc, xu hướng hiện nay là dùng các hỗn hợp có ít HNO_3 nhất để giảm bớt độc hại. HCl hoặc NaCl trong hỗn hợp tẩy làm tăng độ nhẵn, bóng cho vật tẩy.

Bảng 4.8 giới thiệu một số dung dịch tẩy hóa học cho đồng và hợp kim đồng. Dung dịch 1, 2 để tẩy sơ bộ cho vật đã qua gia công nhiệt hoặc đã bảo quản lâu ngày. Để tẩy mờ có thể tiến hành liên tiếp trong hai dung dịch 3 và 4; hoặc tẩy một lần trong dung dịch gồm $200\text{g/l HNO}_3 + 200\text{g/l H}_2\text{SO}_4 + 2\text{g/l NaCl} + 2\text{g/l ZnSO}_4$. Dung dịch 6 tẩy cho lò xo, vật mảnh, có ren. Dung dịch 7 tẩy cho vật có hàn thiếc. Các dung dịch từ 8 - 12 để tẩy bóng; thời hạn sử dụng đến khi nồng độ các muối trong các dung dịch ấy tăng đến 200-250g/l. Dung dịch 8 còn tẩy được cho vật đã qua gia công nhiệt và vật bằng đồng thanh berili. Các dung dịch 3, 4 và 12 được dùng trong các dây chuyền tự động.

Bảng 4.8. Dung dịch tẩy hóa học cho đồng và hợp kim đồng

Thành phần (g/l) và chế độ tẩy	Dung dịch số					
	1	2	3	4	5	6
H_2SO_4	140-250	-	-	500-900	-	750-850
HCl	-	300-450	-	-	-	1-5
NH_4NO_3 hay NaNO_3	-	-	600-800	-	-	-
H_3PO_4	-	-	-	-	1300-1400	-
HNO_3	-	-	-	-	-	50-70
Nhiệt độ, °C	50-60	15-30	15-30	15-30	15-30	15-30
Thời gian, s	đến sạch	10-30	10-30	10-30	10-30	5-10
Thành phần (g/l) và chế độ tẩy	Dung dịch số					
	7	8	9	10	11	12
H_2SO_4	-	-	-	900-920	1050-1100	-
HCl	-	-	450-500	-	-	-
NH_4NO_3 hay NaNO_3	-	100-200	-	-	260-290	-
H_3PO_4	830-850	-	-	-	-	935-950
HNO_3	-	-	-	440-450	-	280-290
CH_3COOH	260-265	-	-	-	-	250-260
H_2O_2	90-110	-	-	-	-	-
NaOH	-	400-650	-	-	-	-
NaCl	-	-	-	5-10	-	-
Tioure	-	-	-	-	-	0,2-0,3
Nhiệt độ, °C	15-25	130-145	15-30	15-30	15-30	15-30
Thời gian, s	0,5-1,5	20-40 ph	30-60	< 10	< 10	0,5-1,5

Khi tẩy hợp kim đồng trong các hỗn hợp trên cần lưu ý: tăng HNO_3 , đồng sẽ tan nhanh trong khi kẽm không thay đổi nên sau khi tẩy đồng thau sẽ trắng ra. Tăng HCl , kẽm sẽ tan nhanh trong khi đồng không thay đổi, kết

quả đồng thau tẩy xong sẽ đỏ lên. Tăng H_2SO_4 lên đến 500 g/l cả đồng và kẽm đều tan nhanh như nhau. Còn tăng nhiệt độ thì tốc độ tan của đồng sẽ tăng nhanh. Nói chung nên tẩy ở nhiệt độ thường, và tẩy trong thiết bị kín có trang bị hút khí, hơi và mù axit, đảm bảo an toàn lao động.

Vật trước khi tẩy phải làm sạch dầu mỡ, sấy khô để tránh làm loãng dung dịch tẩy. Sau khi tẩy sơ bộ cần phải rửa cẩn thận sấy khô rồi mới đưa vào dung dịch tẩy nhẵn, bóng; sau đó lại phải rửa kỹ dưới giòng nước.

4.2.2. Tẩy nhôm và hợp kim nhôm

Tẩy nhôm và hợp kim nhôm được tiến hành trong dung dịch kiềm. Sau khi tẩy, rửa, được trung hòa và làm sáng trong dung dịch HNO_3 15-20% ở nhiệt độ thường. Các dung dịch tẩy nhôm được giới thiệu trong bảng 4.9.

Bảng 4.9. *Dung dịch tẩy hóa học nhôm và hợp kim nhôm*

Thành phần (g/l) và chế độ tẩy	Dung dịch số				
	1	2	3	4	5
NaOH	50-150	-	-	125-150	-
HF	-	80-140	-	-	-
HNO_3	-	450-680	-	-	-
H_3PO_4	-	-	80-100	-	-
K_2SiF_6	-	-	4-6	-	-
NaCl	-	-	-	25-35	-
HCl	-	-	-	-	10-20
Nhiệt độ, °C	45-80	15-30	15-30	50-60	13-18
Thời gian, ph	< 1,5	< 3,0	< 10	0,5-1,0	6-60

Dung dịch 1 dùng cho nhôm biến dạng, hợp kim đúc. Dung dịch 2 dùng tẩy sáng cho hợp kim silumin. Dung dịch 3 dùng cho vật có mối hàn. Dung dịch 4 để làm mờ cho hợp kim nhôm với đồng, mangan, mager. Dung dịch 5 để làm mờ cho các loại đũa.

4.2.3. Tẩy hợp kim mager dùng dung dịch có thành phần (g/l) và chế độ tẩy sau :

HNO_3	90-100
$K_2Cr_2O_7$	4 - 6
HCl	3 - 5
Nhiệt độ, °C	18 - 25
Thời gian, ph	10 - 20

4.2.4. Tẩy kẽm và cadimi tiến hành trong các dung dịch H_2SO_4 và HCl (50 - 200 g/l hoặc loãng hơn) ở nhiệt độ thường, trong thời gian không quá 1 ph. Tẩy màu trên kẽm và cadimi rất tốt trong hỗn hợp H_2SO_4 (1,84) 1 phần thể tích + HNO_3 (1,4) 3 phần thể tích. Nếu chỉ cần tẩy lớp kẽm oxyt thì dùng dung dịch $NaCl$ 5%. Tẩy sáng cho kẽm bằng dung dịch HNO_3 (1,42) 2-8 ml/l ở nhiệt độ thường.

4.2.5. Tẩy chì trong dung dịch HNO_3 50 -100 g/l. Cũng có thể tẩy nhẵn chì trong dung dịch gồm H_2O_2 (30%) 3,5% thể tích + CH_3COOH (1,05) 3,5% thể tích.

4.2.6. Tẩy thiếc trong dung dịch HCl 50 - 100 g/l.

4.2.7. Tẩy titan trong các dung dịch kê ở bảng 4.10. Dung dịch 1 tẩy sạch titan oxyt trước khi mạ đồng pyrophotphat lên. Dung dịch 2 tẩy sạch titan trước khi đem oxy hóa anot; tẩy ở nhiệt độ thường trong 0,5 ph. Dung dịch 3 tẩy rất tốt lớp oxyt trên titan cán, dát; tẩy ở nhiệt độ thường trong 3 - 5 ph. Dung dịch 4 tẩy sạch cho titan.

Bảng 4.10. Dung dịch tẩy màng oxyt của titan

Thành phần (g/l)	Dung dịch số			
	1	2	3	4
HF (40%)	10 ml	40-50 g/l	2% thể tích	-
H_2SO_4	15 ml	-	-	-
HCl	-	-	-	60 g/l
NaF	-	-	-	27 g/l
$NaCl$	-	-	-	21 g/l
HNO_3 (1,4)	-	160-180 g/l	20% thể tích	-
H_2O	90 ml	-	78% thể tích	-

4.2.8. Tẩy hợp kim niken-crom, constantan, monel metal trong dung dịch H_2SO_4 20% có thêm phụ gia Cr_2O_3 , hay Na_2CrO_4 (20g/l) hoặc $Fe_2(SO_4)_3$ ở 60 - 80 °C.

4.2.9. Tẩy kền và monel metal trong dung dịch gồm : 60% thể tích H_3PO_4 (1,70) + 20% thể tích H_2SO_4 (1,84) + 20% thể tích HNO_3 (1,42), tẩy ở 80 °C trong 1 - 3 ph, tốc độ tẩy 2,5 - 7,5 $\mu m/ph$. Cho bề mặt nhẵn, bóng.

4.2.10. Tẩy cho melkhor (hợp kim Ni-Cu) trong dung dịch H_2SO_4 100g/l + $K_2Cr_2O_7$ 15g/l. Cũng có thể tẩy trong H_2SO_4 20% ở 80 °C ; sau đó muốn có bề mặt nhẵn hơn hãy tẩy tiếp trong dung dịch gồm : HNO_3 (1,42) 210 ml/l + HCl (1,14) 170 ml/l + $NaCl$ 1 - 15 g + $ZnSO_4$ 1 - 1,4 g ; tăng hàm lượng muối kẽm sẽ bề mặt mờ.

4.2.11. Tẩy cho bạc dùng dung dịch gồm $NaCN$ 15 g/l + H_2O_2 (30%) 85 ml/l ở nhiệt độ không quá 30 °C.

4.3. HOẠT HÓA BỀ MẶT KIM LOẠI

Bảng 4.11. Dung dịch hoạt hóa hóa học và điện hóa

Thành phần (g/l) và chế độ hoạt hóa	Thép, kẽm	Thép			Đồng , hợp kim đồng		Thép, đồng có vảy hàn
	hoạt hóa	hóa học	hoạt hóa điện hóa		hóa học	điện hóa	hóa học
	1	2	3	4	5	6	7
H ₂ SO ₄	50-100	-	700-800	750±50	-	-	-
HCl	-	50-100	-	-	-	-	đặc (1,19)
KCN	-	-	-	-	30-40	30-40	-
K ₂ CO ₃	-	-	-	-	-	20-30	-
K ₂ Cr ₂ O ₇	-	-	20-30	-	-	-	-
Nhiệt độ °C	phòng	phòng	phòng	phòng	phòng	phòng	phòng
D _a , A/dm ²	-	-	5-10	5-10	-	3-5	-
V , volt	-	-	10-12	10-12	-	-	-
Thời gian , s	30-60	30-60	3-5	30-60	5-10	20-30	Đến sạch

Thành phần (g/l) và chế độ hoạt hóa	Kẽm và hợp kim kẽm		Nhôm và hợp kim nhôm		Kẽn		Thép không gỉ
	hoạt hóa ' hóa học						
	8	9	10	11	12	13	14
H ₂ SO ₄	30-50	-	-	-	-	-	-
HCl	-	30-50	-	30-50	0,2	300-350	50-100
KCN	-	-	50-100	-	-	-	-
HNO ₃	-	-	-	-	28-38	-	-
CH ₃ COOH	-	-	-	-	50-58	-	-
Urotropin	-	-	-	-	-	-	40-50
Nhiệt độ, °C	phòng	phòng	40-60	phòng	phòng	phòng	phòng
Thời gian , s	3-10	3-10	3-10	3-5	15-30	30-60	1-2 ph

Hoạt hóa bề mặt kim loại là làm mất đi lớp oxyt cực kỳ mỏng, mắt không nhìn thấy, sinh ra ngay trong quá trình gia công tại xưởng mạ : đánh bóng, tẩy dầu mỡ, rửa, vận chuyển ,... Khi hoạt hóa, lớp kim loại ngoài cùng cũng được tẩy nhẹ làm lộ rõ cấu trúc của kim loại nền, giúp cho lớp mạ bám chắc hơn. Chỉ hoạt hóa ngay trước lúc nhúng vật vào bể mạ. Có thể hoạt hóa hóa học hay điện hóa . Hoạt hóa điện hóa tiến hành trên anốt; vật liệu catot bằng chì nếu dung dịch là axit, và bằng thép nếu dung dịch là kiềm. Vật bằng thép trước khi mạ kền tốt nhất là hoạt hóa điện hóa. Dung dịch hoạt hóa được giới thiệu trong bảng 4.11. Dung dịch 1 và 2 cũng có thể tẩy cho lớp mạ đồng, lớp mạ kền, vật bằng đồng và hợp kim đồng, nhưng phải pha thành bể riêng, không tẩy chung bể với sắt thép. Dung dịch 4 dùng cho thép trước khi mạ kền sẽ làm tăng độ gắn bám lên rất nhiều. Dung dịch 8 và 9 có thể giảm nồng độ đến 10-15 g/l và kéo dài thời gian tẩy đến 15-30 s nếu thấy cần .

4.4. THỤ ĐỘNG TẠM THỜI

Vật bằng thép sau khi tẩy gỉ xong chưa kịp gia công tiếp (mài, đánh bóng ,...) rất mau bị gỉ lại trong không khí . Để tránh tình trạng này cần thụ động tạm thời chúng trong dung dịch (g/l) : NaNO_2 5-10 + Na_2CO_3 2 - 4 ở 65 - 75 °C trong 0,5 - 1 ph.

Vật bằng thép hợp kim thụ động tạm thời trong dung dịch HNO_3 (1,4) 300-500 g/l : vật bằng thép crom trong dung dịch HNO_3 (1,4) 270-280 g/l , cả hai đều tiến hành ở nhiệt độ 24 - 55 °C trong 15 - 20 ph.

4.5. RỬA VÀ NƯỚC RỬA

Xưởng mạ cần rất nhiều nước để rửa trong suốt quá trình công nghệ nhằm tránh lẫn hóa chất từ bể này theo vật gia công sang bể khác, nhằm làm sạch bề mặt nền để tăng độ gắn bám của lớp mạ, nhằm loại bỏ hết hóa chất khỏi sản phẩm ở bước cuối cùng để đảm bảo vẻ đẹp và độ bền cho hàng hóa làm ra ,... Bình thường phải cần đến 2 m³ nước cho 1 m² bề mặt gia công. Do đó tổng lượng nước tiêu thụ sẽ rất lớn, đồng thời lượng nước thải mang nhiều hóa chất độc hại cần xử lý cũng không nhỏ. Để tăng hiệu quả của việc rửa đồng thời tiết kiệm nước đến mức tối đa người ta đã sáng tạo ra nhiều phương pháp rửa khác nhau, nhờ đó lượng nước rửa tiêu tốn có thể chỉ cần 0,2-0,4 m³/ m². Sau đây là những cách rửa đang được sử dụng :

- Rửa nhúng tĩnh : Vật nhúng vào một hay nhiều bể rửa đựng nước không chảy. Cách này tốn nhiều nước và hiệu quả rửa không cao .

- *Rửa nhúng có nước chảy tràn liên tục* trong một hay nhiều bể rửa độc lập. Thích hợp cho vật rửa có nhiều khe, rãnh, lỗ sâu, ... Thời gian rửa thủ công không ít hơn 6 s, rửa trong thiết bị tự động không ít hơn 20 s.

- *Rửa ngược chiều* : Bể rửa có 2 hay 3 ngăn, nước sạch chỉ cấp vào ở ngăn đầu rồi tự chảy tràn từ dưới lên (theo ống hay vách dẫn) sang ngăn 2, rồi cũng như vậy sang ngăn 3, cuối cùng thải ra rãnh. Mức nước mỗi ngăn chênh nhau không thấp hơn 3 cm. Vật rửa lần lượt đưa vào ngăn 3, sang ngăn 2, cuối cùng ngăn 1 (nước sạch). Cách này tiết kiệm khá nhiều nước (giảm được 4-5 lần) mà hiệu quả rửa cũng cao.

- *Rửa sục khí* : Dùng không khí nén đã khử dầu sục vào bể rửa chảy tràn để rửa sản phẩm. Lượng khí sục : 0,2 l/ph cho 1 lít nước rửa. Hiệu quả rửa tăng lên rất nhiều; nhưng không dùng được cho vật dễ rơi khỏi khung treo hay vật dễ bị oxyt hóa,...

- *Rửa phun* : Đạp chân để mở khóa cho nước phun mạnh thành nhiều chùm tia nhỏ bắn vào vật cần rửa đặt trong bể cạn. Có thể rửa phun nước nóng hoặc nước thường. Cách rửa tiên tiến này rất hiệu quả, rất sạch mà lại tốn ít nước. Rất thích hợp cho vật đơn giản, dạng tấm, lá phẳng.

- *Rửa liên hợp* : Lúc đầu rửa nhúng tràn cho vật ở phần dưới của bể, sau đó đưa lên phần trên của bể để rửa phun tiếp cho vật. Nước rửa phun xong rơi xuống phần rửa nhúng tràn ở dưới. Sục khí ở phần nước rửa nhúng. Cách này thích hợp để rửa các loại ống, lò xo, ...

- *Rửa ngưng* : Vật rửa đặt trong buồng kín nạp đầy hơi nước, hơi ngưng tụ lên bề mặt vật cần rửa và cuốn đi màng dung dịch bám theo chúng từ bề trước đó. Cách này rất tiên tiến, rất sạch, ít tốn nước, dễ thu hồi hóa chất và xử lý nước thải, thích hợp cho nơi nào hiếm nước.

- *Rửa siêu âm* : Bể nước hay dung môi rửa được đặt trong trường siêu âm để rửa cho các vật có yêu cầu đặc biệt.

Ngoài ra tùy trường hợp cụ thể mà phải rửa bằng nước nóng (70-90 °C), nước ấm (40-50 °C) hay nước thường để đạt hiệu quả cao nhất, hợp lý và tiết kiệm nhất.

Sau các bể mạ crom, mạ kim loại quý, mạ nóng,... nên có bể rửa thu hồi để dùng lại đồng thời giảm nhẹ cho khâu xử lý nước thải.

Bể rửa bằng thép, nhựa, ... phía trên phải có khe chảy tràn cho váng bắn thoát ra, phía đáy có ống tháo kiệt. Ống cấp nước vào có van điều chỉnh tốc độ chảy. Bể rửa lớn nên có sục khí nén. Thể tích bể rửa 1 lần, ít nhất phải bằng thể tích nước rửa trong 1h tại bể ấy; nếu rửa nhiều lần thì thể tích bể nhỏ hơn.

Để tiết kiệm nước, giảm bớt khối lượng nước thải phải xử lý, bảo vệ tốt môi trường người ta thường dùng hệ thống rửa tuần hoàn liên tục, trong đó nhờ các máy khử dầu mỡ, máy lọc đã cho phép sử dụng lại 50 - 80% nước rửa.

Nước dùng trong xưởng mạ có hai loại : nước rửa và nước pha chế, bổ sung dung dịch. Nước rửa có thể dùng nước máy thành phố hoặc nước tự khai thác, nhưng phải đảm bảo độ cứng phải không quá $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ N}$. Bởi vì nước lẫn nhiều muối khoáng sẽ tạo thành trên mặt vật rửa màng muối khó tan; nước cứng sẽ tạo thành màng bám chắc lên bề mặt rất khó rửa sạch. Để có chất lượng cao đôi khi phải rửa bằng nước đã làm sạch bằng cách trao đổi ion cho các khâu rửa sau tẩy dầu mỡ, tẩy gỉ, hoạt hóa,... và sau khi mạ đồng, kẽm, cadimi từ dung dịch xyanua, cũng như rửa trước khi sấy khô. Vài ví dụ cho thấy tác hại của nước không đủ độ sạch : nước có hơn 3g/l SO_4^{2-} sẽ làm giảm tác dụng tẩy dầu mỡ từ 93 xuống 75% ; nước có đồng thời cả SO_4^{2-} và Fe^{2+} tác dụng tẩy dầu mỡ rất kém

Nước pha chế và bổ sung dung dịch phải khử hết muối khoáng bằng cách chưng cất hoặc làm sạch bằng cách cho nước qua các cột trao đổi ion. Dung dịch thu hồi dùng để bổ sung vào bể hằng ngày hoặc để pha chế dung dịch mới.

Chương 5

TẨY BÓNG HÓA HỌC VÀ ĐIỆN HÓA

Tẩy bóng hóa học và điện hóa được dùng rộng rãi để làm bóng, đẹp cho thép không gỉ, nhôm và hợp kim nhôm, đồng và hợp kim đồng, kền, monel metal, các lớp mạ Nhưng kinh tế nhất là dùng cho thép không gỉ, nhôm và hợp kim nhôm, hợp kim đồng.

Tẩy bóng hóa học và điện hóa có thể nâng thêm độ bóng bề mặt lên 1 - 2 cấp. Để có bề mặt bóng phương pháp cơ học phải bào mòn hết các nhám vi mô lẫn vĩ mô, trong khi tẩy bóng hóa học và điện hóa chỉ cần san bằng các nhám vi mô là đủ, tức là tạo được độ bóng ngay trên bề mặt mấp mô, không nhẵn, phẳng.

Tẩy bóng hóa học không cần đến nguồn điện một chiều, khung treo tiếp điện, tẩy bóng đều cho vật có hình dạng phức tạp với mọi kích thước. Nhưng dung dịch tẩy bóng hóa học dùng không được lâu, khó điều chỉnh và tái sinh; cho độ bóng không cao bằng tẩy bóng điện hóa; thường phải tiến hành ở nhiệt độ cao và đôi khi thải nhiều khí độc hại (NO , NO_2 , ...).

Bảng 5.1. *Dung dịch tẩy bóng hóa học cho thép, đồng và kền*

Thành phần (g/l) và chế độ tẩy	Thép, thép hợp kim		Đồng, hợp kim đồng		Tẩy bóng kền	
	1	2	3	4	5	6
H_3PO_4	1	-	935-950	1300-1400	170	-
H_2SO_4	-	350-430	-	-	180	-
HNO_3	-	35-50	280-290	-	420	420
HCl	-	20-40	-	-	-	6
CH_3COOH	-	-	250-260	-	500	735
H_3PO_3	0,2	-	-	-	-	-
Chất màu 2J	-	20-25	-	-	-	-
KNO_3	-	-	-	450-500	-	-
KMnO_4	2	-	-	-	-	-
CrO_3	10	-	-	-	-	-
Na_2SiO_3	2	-	-	-	-	-
NaCl	4	-	-	-	-	-
Nhiệt độ, °C	100-105	65-75	phòng	90-100	80-90	75-80
Thời gian, ph.	2-5	2-10	1-6	0,5-2	1-2	0,5-1

Tẩy bóng điện hóa cho độ bóng cao đồng thời còn cải thiện được tính chất hóa lý cho kim loại nữa : tăng hệ số phản quang, giảm hệ số ma sát, khó biến dạng dẻo hơn, tăng độ từ thẩm cho một số vật liệu feromangan, khắc phục hiện tượng phát xạ lạnh, tăng tính chịu ăn mòn ,... Tẩy bóng điện hóa được ứng dụng để : chuẩn bị nền trước khi mạ, tẩy bóng cho chính lớp mạ, chỉnh đúng lại kích thước cho chi tiết máy hơi to, loại bỏ ba vĩa, mài sắc đầu kim, chuẩn bị mẫu kim tương ,... Để tẩy bóng điện hóa đạt chất lượng cao nên gia công cơ học trước thật kỹ, bởi vì các khuyết tật rất nhỏ, không nhìn thấy, sau khi tẩy bóng điện hóa dễ hiện rõ trên mặt kim loại.

Thành phần dung dịch và chế độ tẩy bóng hóa học và điện hóa cho các kim loại và hợp kim được giới thiệu trong các bảng 5.1, 5.2, 5.3, 5.4.

Trong bảng 5.1 : dung dịch 1 tẩy bóng hóa học cho thép cacbon. Dung dịch 2 tẩy bóng thép không gỉ. Dung dịch 3 cho đồng và hợp kim đồng . Dung dịch 4 cho đồng và hợp kim đồng , kể cả hợp kim berili. Dung dịch 5 và 6 cho kẽm.

Bảng 5.2. Dung dịch tẩy bóng hóa học nhôm và hợp kim nhôm

Thành phần (g/l) và chế độ tẩy	Dung dịch số				
	1	2	3	4	5
H ₃ PO ₄	1300-1400	1500-1600	1500-1600	840-860	70% trọng lượng
H ₂ SO ₄	200-250	-	-	-	22% trọng lượng
HNO ₃	110-150	60-80	-	-	-
Cacboxymetyl celuloza natri	0,8	-	-	-	-
NH ₄ NO ₃	-	-	85-100	-	-
(COOH) ₂ .2 H ₂ O	-	-	-	45-55	-
H ₃ BO ₃	-	-	-	-	8% trọng lượng
Nhiệt độ , °C	100-110	65-75	95-100	60-80	90-95
Thời gian , ph	2,5-4	< 5	< 5	< 1	3-8

Trong bảng 5.2 , dung dịch 1 dùng cho nhôm sạch và hợp kim Al-Mg5; dung dịch 2, 3 cho hợp kim Al-Mg; dung dịch 4 cho hợp kim Al-Cu, Al-Mg, Al-Mn biến dạng; dung dịch 5 cho nhôm sạch.

Trong bảng 5.3 : dung dịch 1 tẩy bóng vạn năng cho mọi loại thép; dung dịch 2 và 3 cho thép không gỉ austenit. Catot cho ba dung dịch này bằng thép không gỉ hoặc bằng chì. Tẩy bóng điện hóa cho thép dùng phổ biến hơn tẩy hóa học. Dung dịch 4 và 5 tẩy bóng điện hóa cho đồng và hợp kim đồng, dung dịch 4 dùng catot bằng thép không gỉ, nhôm. Dung dịch 5 cho độ bóng cao, catot bằng đồng hay chì.

Bảng 5.3. Dung dịch tẩy bóng điện hóa cho thép và đồng

Thành phần (g/l) và chế độ tẩy	Thép, thép không gỉ			Đồng và hợp kim đồng	
	1	2	3	4	5
H ₃ PO ₄	500-1100	950-1050	750-900	730-830	850-900
CrO ₃	30-80	-	-	-	100-150
H ₂ SO ₄	250-550	150-300	580-725	580-640	-
Trietanolamin	-	-	4-6	4-6	-
Catapin	-	-	0,5-1,0	0,5-1,0	-
Tỷ trọng dd, g/cm ³	1,63-1,72	~ 1,62	-	-	1,60-1,61
Nhiệt độ, °C	60-80	60-80	60-80	60-80	30-40
D _a , A/dm ²	15-80	10-100	20-50	20-50	20-50
Thời gian, ph.	1-10	1-5	3-5	3-5	0,5-5,0

Trong bảng 5.4 : dung dịch 1 dùng cho vật bằng nhôm và hợp kim có độ chính xác cấp 2 và 3. Dung dịch 2 cho hợp kim Al-Mg và đura. Catot cho hai dung dịch trên bằng thép không gỉ hoặc bằng nhôm. Dung dịch 3 cho hợp kim cao silic. Dung dịch 4 và 5 cho hợp kim nhôm có nhiều nguyên tố hợp kim, giá rẻ nhưng cho độ bóng có hạn, catot bằng thép không gỉ.

Bảng 5.4. Dung dịch tẩy bóng điện hóa cho nhôm và hợp kim nhôm

Thành phần (g/l) và chế độ tẩy	Dung dịch số				
	1	2	3	4	5
H ₃ PO ₄	1460-1480	-	-	-	-
CrO ₃	160-185	-	-	-	-
HF	-	-	13% (*)	-	-
Glycerin	-	-	54% (*)	-	-
H ₂ O	-	-	33% (*)	-	-
Na ₃ PO ₄ .12 H ₂ O	-	250-380	-	150-200	320-350
Na ₂ CO ₃ .10 H ₂ O	-	180-300	-	-	230-250
NaOH	-	-	-	10-20	-
KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	-	-	-	40-60	2
Sorbit	-	20-50	-	-	-
Tỷ trọng, g/cm ³	1,72-1,74	-	-	-	-
Nhiệt độ °C	60-80	80-90	20-25	65-90	80-85
D _a A/dm ²	20-150	4	20	2-4	26
Thời gian, ph.	0,5-15	~10	10-15	5-13	10-20

(*) % trọng lượng.

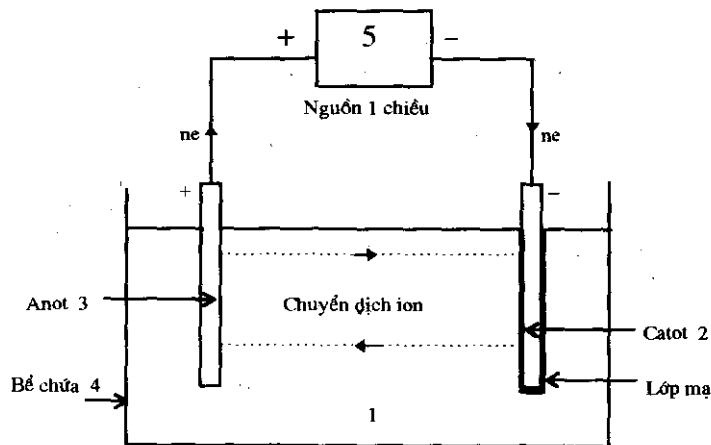
Chương 6

KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ MẠ ĐIỆN

6.1. CƠ SỞ CHUNG

Mạ điện được dùng trong nhiều ngành công nghệ khác nhau để chống ăn mòn, phục hồi kích thước, trang sức, chống mòn, tăng cứng, phản quang và nhiệt, dẫn điện, thấm dầu, dễ hàn, dẫn nhiệt, Về nguyên tắc, vật liệu nền có thể là kim loại hoặc hợp kim, đôi khi còn là chất dẻo, gốm sứ hoặc composit. Lớp mạ cũng vậy, ngoài kim loại và hợp kim ra nó còn có thể là composit của kim loại - chất dẻo hoặc kim loại - gốm, Tuy nhiên chọn vật liệu nền và mạ nào còn tùy thuộc vào trình độ và năng lực công nghệ, vào tính chất cần có ở lớp mạ và vào giá thành. Xu hướng chung là dùng vật liệu nền rẻ, sẵn; còn vật liệu mạ đắt, quý hiếm hơn, nhưng chỉ là lớp mỏng bên ngoài.

Mạ điện là quá trình điện kết tủa kim loại lên bề mặt nền một lớp phủ có những tính chất cơ, lý, hóa, đáp ứng được các yêu cầu mong muốn. Tuy nhiên chỉ những công nghệ mạ nào thật ổn định trong thời gian dài để luôn cho sản phẩm có tính chất như nhau mới được dùng vào quy mô sản xuất.



Hình 6.1. Sơ đồ thiết bị mạ

Mặt khác, khi có công nghệ mạ tốt rồi, vẫn phải luôn duy trì đúng các điều kiện vận hành, bởi vì mọi biến động về nồng độ, về mật độ dòng điện, nhiệt độ, chế độ thủy động, ... vượt quá giới hạn cho phép đều làm thay đổi tính chất lớp mạ và có thể sẽ không đạt yêu cầu nữa.

Các phần chính của một bộ mạ điện (hình 6.1) gồm :

- 1- Dung dịch mạ gồm có muối dẫn điện, ion kim loại sẽ kết tủa thành lớp mạ, chất đệm, các phụ gia;
- 2- Catot dẫn điện, chính là vật cần được mạ;
- 3- Anot dẫn điện, có thể tan hoặc không tan;
- 4- Bể chứa bằng thép, thép lót caosu, polypropylen, polyvinylclorua, chịu được dung dịch mạ;
- 5- Nguồn điện một chiều, thường dùng chỉnh lưu.

Ion kim loại M^{n+} trong dung dịch đến bề mặt catot (vật mạ) thực hiện phản ứng tổng quát sau để thành kim loại M kết tủa lên vật mạ :



M^{n+} có thể ở dạng ion đơn hydrat hóa, Ví dụ, $Ni^{2+}.nH_2O$, hoặc ở dạng ion phức, Ví dụ, $[Au(CN)_2]^-$.

Anot thường là kim loại cùng loại với lớp mạ, khi đó phản ứng anot chính là sự hòa tan nó thành ion M^{n+} đi vào dung dịch :



Nếu không chế các điều kiện điện phân như thế nào đó để cho hiệu suất dòng điện của hai phản ứng (6.1) và (6.2) bằng nhau thì nồng độ ion M^{n+} trong dung dịch sẽ luôn không đổi. Một số trường hợp phải dùng anot trơ (không tan), nên ion kim loại được định kỳ bổ sung ở dạng muối vào dung dịch, lúc đó phản ứng chính trên anot chỉ là giải phóng oxy.

Để cho quá trình mạ được thành công phải : gia công đúng kỹ thuật cho catot, chọn đúng vật liệu anot, thành phần dung dịch mạ, mật độ dòng điện và các điều kiện điện phân khác. Sau đây lần lượt nghiên cứu vấn đề tất cả các yếu tố đó.

Có thể chọn dùng trong số các chủng loại lớp mạ sau :

- 1- Lớp mạ kim loại : Zn, Cd, Sn, Cu, Ni, Cr, Pb, Ag, Au, và Pt;
- 2- Lớp mạ hợp kim : Cu-Ni, Cu-Sn, Pb-Sn, Sn-Ni, Ni-Co, Ni-Cr và Ni-Fe;
- 3- Lớp mạ composit : là lớp mạ kim loại có chứa các hạt rắn nhỏ và phân tán, như Al_2O_3 , WC, SiC, Cr_3C_2 , TiO_2 , SiO_2 , TiC, Cr_3N_2 , MoS_2 , kim cương, graphit, ... Các hạt này có đường kính 0,5-5 μm và chiếm 2 - 10% thể tích dung dịch; khuấy mạnh trong khi mạ để chúng bám cơ học, hóa học hay điện hóa lên catot rồi lẫn vào lớp mạ.

Khối lượng kim loại m điện kết tủa lên diện tích S có thể tính dựa theo định luật điện phân Faraday :

$$m = S.D_c.t.H.C, \quad g, \quad (6.3)$$

trong đó S - diện tích mạ, dm^2 ;
 D_c - mật độ dòng điện catot, A/dm^2 ;
 t - thời gian mạ, h;
 H - hiệu suất dòng điện, %;
 C - đương lượng điện hóa của ion kim loại mạ, g/Ah .

Một số kim loại cho nhiều ion hóa trị khác nhau nên có giá trị C tương ứng khác nhau. Ví dụ, đồng từ dung dịch axit, tồn tại ở dạng muối đơn, ion đồng có hóa trị +2, nên C tương ứng là 1,186 g/Ah ; trong khi đồng từ dung dịch xyanua kiềm, tồn tại ở dạng muối phức, ion đồng có hóa trị +1, nên C tương ứng lại là 2,372 g/Ah . Vì vậy cùng một lượng điện được dùng cho phản ứng kết tủa thì ion kim loại nào có trạng thái oxy hóa thấp sẽ mạ nhanh hơn.

Hiệu suất dòng điện H phụ thuộc rất nhiều vào từng loại dung dịch mạ. Đa số dung dịch mạ có $0,9 < H < 1$. Riêng mạ crom từ dung dịch CrO_3 cho H rất thấp, thường là $0,05 < H < 0,20$. Phản ứng phụ hay gặp nhất trên catot là sự phóng điện của ion H^+ để giải phóng hydro.

Từ (6.3) có thể suy ra cách tính tốc độ mạ (δ/t) hay chiều dày lớp mạ (δ). Ví dụ, chiều dày lớp mạ δ sẽ tính như sau:

$$\delta = 100 D_c t.C.H / \gamma, \quad \mu\text{m}, \quad (6.4)$$

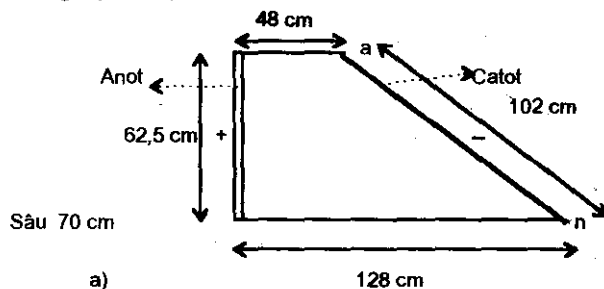
trong đó δ - chiều dày trung bình của lớp mạ, μm ;
 γ - trọng lượng riêng kim loại mạ, g/cm^3 ;
 D_c - mật độ dòng điện, A/dm^2 ;
 t - thời gian mạ, h;
 C - đương lượng điện hóa kim loại mạ, g/Ah ;
 H - hiệu suất dòng điện, %.

Chất lượng của lớp mạ phụ thuộc đồng thời và tổng hợp vào nhiều yếu tố như: nồng độ dung dịch và tạp chất; các phụ gia bóng, san bằng, thấm ướt; độ pH, nhiệt độ, mật độ dòng điện; hình dạng của vật mạ, của anot, của bể mạ; và chế độ thủy động của dung dịch,... Vì vậy muốn điều khiển chất lượng lớp mạ phải khống chế đồng thời cả *dung dịch mạ* lẫn *cách thức mạ*. Nhưng quan trọng nhất vẫn là *dải mật độ dòng điện thích hợp*; trong dải đó sẽ cho lớp mạ đạt chất lượng tốt: bóng, không gai nhám, cấu trúc đồng đều,... Để đánh giá một dung dịch mạ tốt xấu đến đâu phải làm thí nghiệm so sánh trong những bình thử quy định sẵn, thông dụng nhất là bình Hull (hình 6.2a).

Catot nghiêng trong bình Hull cho phép làm thay đổi mật độ dòng điện từ nhỏ đến lớn ngay trên 1 catot trong 1 lần thí nghiệm. Dòng điện không đổi I vào bình lấy trong khoảng từ 2 đến 5 A, riêng với mạ crom và các quá trình mạ nhanh dùng 10 A. Mật độ dòng điện cục bộ D_x (mA/cm^2) tại điểm x (tính từ đầu a gần anot nhất) của catot được xác định theo công thức:

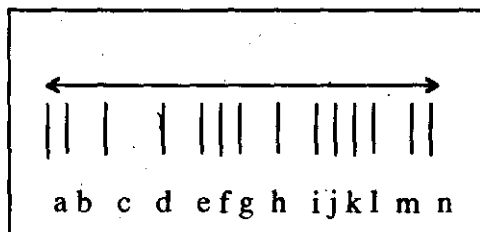
$$D_x = 10.I.(a - b.\log_{10}x) \quad (6.5)$$

trong đó a và b là hằng số bình, nếu bình Hull 267 ml thì chúng lần lượt bằng 5,1 và 5,24. Từ (6.5) làm ra thước Hull (hình 6.2b) để tiện sử dụng. Thấy rằng khi dùng $I = 2A$ thì trên catot mật độ dòng điện cục bộ D_x trải từ 2,5 đến 85 mA/cm², tức là bao trùm lên dải mật độ dòng điện thích hợp của hầu hết các loại dung dịch mạ.



Dòng điện I , A	Mật độ dòng điện D_x , A/dm ²													
	Vị trí trên catot Hull													
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
1	5	4	3	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05
2	10	8	6	4	3	2,5	2	1,5	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0,1
3	15	12	9	6	4,5	3,75	3	2,25	1,5	1,2	0,9	0,6	0,3	0,15
5	25	20	15	10	7,5	6,25	5	3,75	2,5	2	1,5	1	0,5	0,25

b)



c)

Hình 6.2. Bình Hull 267 cm³ :

a - mặt bằng bình; b - thước Hull; c - mật độ dòng điện phân bố dọc theo catot

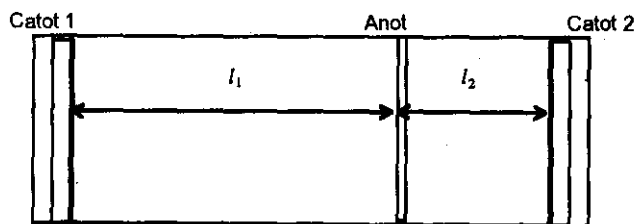
Bình Hull nhanh chóng cho biết kết quả chất phụ gia có tác dụng tại miền mật độ dòng điện nào. Bình Hull tháo đáy, nhúng thẳng vào bể mạ để thí nghiệm kiểm tra dung dịch một cách trực tiếp. Catot Hull có thể cắt rời thành các dải nhỏ sẽ dễ dàng đo được mật độ dòng điện cục bộ thực trên catot Ngoài ra bình Hull còn được cải biến thành nhiều dạng đặc biệt khác tiện dụng cho từng trường hợp cụ thể. Trong sản xuất hay dùng bình này để kiểm tra so sánh, giúp cho việc khắc phục các sự cố được chính xác và nhanh chóng.

Một yêu cầu rất hiển nhiên nữa là lớp mạ phải *dày đều* khắp mọi nơi. Muốn vậy điện thế tại mọi điểm trên catot phải bằng nhau; điều này không thể xảy ra được đối với các catot có hình dạng phức tạp. Lúc ấy muốn tăng độ đồng đều về chiều dày cho lớp mạ phải tìm cách cải thiện sự phân bố dòng điện sao cho được đồng đều hơn trên catot. Muốn vậy phải :

- dùng anot phụ (bằng : titan; titan mạ bạch kim; kim loại mạ,...) có hình dạng đặc biệt, đặt vào dung dịch tại các vị trí thích hợp để tăng mật độ dòng điện cục bộ trên catot ở những điểm vốn có mật độ dòng điện rất thấp (khe, hốc, rãnh, lỗ,...);

- chỗ có xu hướng mạ đắp quá dày hoặc mật độ dòng điện quá cao (cháy) cần đặt thêm catot phụ (catot giả) hay đặt các tấm chắn cách điện để bố trí lại đường điện đi trong dung dịch.

Những điều này phụ thuộc rất nhiều vào kinh nghiệm và sự khéo léo của người thợ. Tuy nhiên mỗi dung dịch đều có thể cho lớp mạ dày đều đến mức độ nhất định. Mức độ này được gọi là *khả năng phân bố* của dung dịch đó, và được đo định lượng bằng bình Haring-Blum (hình 6.3).



Hình 6.3. Bình Haring-Blum đo khả năng phân bố dung dịch mạ

Hai catot được đặt ở hai phía của một anot với những khoảng cách l_1 và l_2 khác nhau rõ rệt và tiến hành điện phân. Trọng lượng kim loại mạ lên hai catot m_1 và m_2 cũng sẽ khác nhau, vì điện thế rơi DR đến hai catot là không giống nhau; điện thế trên catot 1 thấp hơn nên lượng kim loại kết tủa trên nó sẽ ít hơn.

Công thức Field thường dùng để tính khả năng phân bố (PB) của dung dịch là :

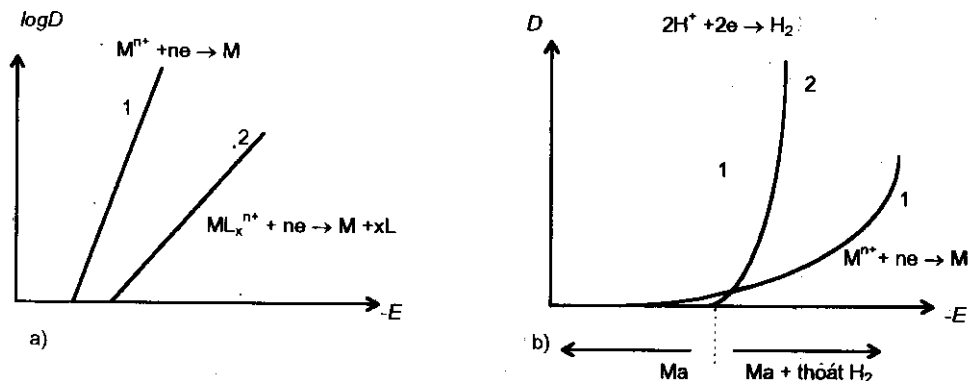
$$PB = 100 (k-K) / (k+K-2), \% , \quad (6.6)$$

trong đó $k = l_1 / l_2$ và $K = m_1 / m_2$.

Theo công thức này, khả năng phân bố (PB) có các giá trị giữa +100% (tốt nhất) và -100% (xấu nhất).

Những yếu tố quyết định khả năng phân bố của một dung dịch mạ là :

- **Độ dẫn điện của dung dịch** : điện thế rơi DR gây ra sự khác nhau về điện thế trên mặt catot có hình thù phức tạp, nếu độ dẫn điện cao thì DR sẽ bé, do đó tốc độ điện kết tủa trở nên đồng đều hơn tại mọi điểm.



Hình 6.4: a- độ nghiêng Tafel biểu thị ảnh hưởng của chất tạo phức đến sự khử của ion kim loại; b- đường cong D-E của sự khử ion kim loại và của H^+

- **Độ nghiêng Tafel của phản ứng kết tủa** : hình 6.4.a cho thấy khi có sự thay đổi điện thế thì tốc độ mạ sẽ thay đổi ít hơn ở quá trình mạ có độ nghiêng Tafel lớn (đường 2). Thực nghiệm cho thấy dung dịch phức và dung dịch có phụ gia hấp phụ lên catot cho độ nghiêng Tafel lớn hơn ($E / \log D$ lớn hơn). Nhiều chất san bằng, chất bóng có tác dụng làm cho lớp mạ dày đều trong phạm vi nhỏ (vi mô).

- **Sự cạnh tranh của các phản ứng điện cực** : tuy việc thoát khí hydro có gây nhiều phiền toái nhưng nó lại góp phần làm tăng khả năng phân bố. Hình 6.4b cho thấy hydro chỉ thoát ra được ở những điểm nào trên bề mặt catot có điện thế cao. Do hydro thoát ra nên đã tiêu tốn một phần dòng điện lẽ ra là để thoát kim loại; kết quả là lớp mạ trở nên dày đều hơn.

Vậy các thông số chính ảnh hưởng đến khả năng phân bố là thành phần dung dịch (nồng độ tổng trong dung dịch, chất tạo phức, pH, phụ gia), nhiệt độ và mật độ dòng điện.

Về nguyên tắc nên chọn dung dịch có hiệu suất dòng điện cao và thiết kế bề mặt sao cho điện thế yêu cầu là nhỏ nhất. Tuy nhiên trong kỹ thuật mạ điện, năng lượng điện dùng cho điện phân thường nhỏ hơn năng lượng điện dùng để đun nóng, để chạy các motor, để chuẩn bị bề mặt lúc đầu, ... rất nhiều. Để mạ dày 10 μm cho 1 cm^2 chỉ cần một điện lượng là 1-10 C (tức $0,28 \cdot 10^{-3}$ - $2,8 \cdot 10^{-3}$ Ah). Vì vậy hiệu suất dòng điện không quan trọng như nhiều công nghệ điện phân khác. Nhưng chất lượng lớp mạ phải được đặt lên hàng đầu cho dù có tốn kém và mất công hơn đôi chút.

Mạ điện nhiều khi phải dùng đến các dung dịch kim loại nặng, kim loại chuyển tiếp có nồng độ cao, các hợp chất xyanua, ... Để bảo vệ môi trường nên cố gắng hạn chế sử dụng các dung dịch quá độc hại, mặt khác các xưởng mạ phải có bộ phận xử lý nước thải để thu lại các ion kim loại và các chất độc hại trước khi thải ra cống rãnh chung hoặc tái sử dụng. Xu hướng công nghiệp hiện nay là tìm cách thu hồi triệt để kim loại và về lâu về dài cần loại bỏ việc dùng các hóa chất rất độc hại như Cr^{6+} , Cd kim loại và ion xyanua, kể cả một số phụ gia hữu cơ có tính độc hại cũng vậy.

6.2. THÀNH PHẦN DUNG DỊCH VÀ CHẾ ĐỘ MẠ

Dung dịch mạ giữ vai trò quyết định về năng lực mạ (tốc độ mạ, chiều dày tối đa, mật hàng mạ, ...) và chất lượng mạ, cho nên phải dùng loại hóa chất do các hãng chuyên sản xuất và cung cấp vật tư riêng cho ngành mạ mới đảm bảo được các yêu cầu trên. Dung dịch mạ thường là một hỗn hợp khá phức tạp gồm ion kim loại mạ, chất điện ly (dẫn điện), và các loại phụ gia nhằm đảm bảo thu được lớp mạ có chất lượng và tính chất mong muốn. Dưới đây sẽ xem xét vai trò của từng cấu tử ấy.

6.2.1. Ion kim loại mạ

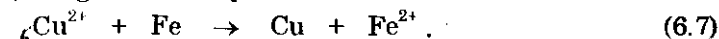
Trong dung dịch chúng tồn tại ở dạng ion đơn hydrat hóa hoặc ion phức, nhưng nói chung đều có nồng độ lớn, cỡ 1 - 3 mol/l. Lý do là để tăng giá trị của dòng điện giới hạn D_{gh} , tạo điều kiện nâng cao hơn dải mật độ dòng điện thích hợp D_c cho lớp mạ tốt (xem mục 6.2.5). Dung dịch đơn thường dùng để mạ với tốc độ cao cho các vật có hình thù đơn giản, còn dung dịch phức dùng cho trường hợp cần có khả năng phân bố cao để mạ cho vật có hình dạng phức tạp.

6.2.2. Chất điện ly

Nhiều chất điện ly được đưa vào dung dịch với nồng độ cao để *tăng độ dẫn điện* cho chúng. Các chất này cũng có thể kiêm thêm vai trò *chất đệm*, khống chế pH luôn ổn định, cho dù hydro hay oxy thoát ra có làm thay đổi độ axit ở sát các điện cực đi nữa. Vì nếu pH lớn quá, hydroxyt kim loại sẽ kết tủa, lẫn vào lớp mạ. Điều này đặc biệt khó khăn cho các trường hợp mạ các kim loại có tính xúc tác thoát hydro và dễ bị thủy phân (như Ni chẳng hạn). Điều đó giải thích tại sao trong dung dịch mạ kền có chứa axit boric. Khi dung dịch có pH > 2 thì hầu như hydro rất khó thoát ra nên hiện tượng giòn hydro hoặc sinh các hydrua sẽ giảm đi rất nhiều.

6.2.3. Chất tạo phức

Dùng phức chất để làm cho điện thế điện kết tủa trở nên âm hơn nhằm tránh hiện tượng tự xảy ra phản ứng hóa học giữa catot và ion kim loại mạ, như trường hợp mạ đồng lên sắt thép :



Phản ứng hóa học này cho lớp mạ Cu rất xấu, vừa xốp vừa dễ bong. Nếu cho chất tạo phức vào để làm cho điện thế oxy hóa - khử của đồng trở nên âm hơn của sắt thì khả năng nhiệt động xảy ra phản ứng (6.7) không còn nữa. Phức chất cũng được dùng để thay đổi độ nghiêng Tafel của phản ứng khử kim loại nhằm cải thiện khả năng phân bố cho dung dịch mạ. Chất tạo phức thông dụng nhất trong công nghệ mạ điện là các ion xyanua, hydroxyt và sunfamat. Chất tạo phức cũng có vai trò làm hòa tan anot vì chúng ngăn cản được sự thụ động anot.

6.2.4. Phụ gia hữu cơ

Nhiều loại chất hữu cơ được cho vào bể mạ với nồng độ tương đối thấp nhằm làm thay đổi cấu trúc, hình thái và tính chất của kết tủa catot. Lựa chọn chất nào và cách thức sử dụng ra sao phần lớn là dựa vào thực nghiệm. Chính bản thân chất hữu cơ này hay sản phẩm phản ứng điện cực của chúng đã có những tác dụng nói trên? Đó là điều không dễ dàng trả lời rành rọt cho mọi trường hợp. Tuy nhiên vẫn có thể khái quát hóa những điều có liên quan đến việc sử dụng phụ gia này như sau : Các chất hữu cơ thường dùng có khả năng hấp phụ lên bề mặt catot, và có trường hợp chất hữu cơ bị giữ lại trong kết tủa, đặc biệt là khi mạ các kim loại có năng lượng bề mặt lớn (điểm nóng chảy cao). Nhiều chất cũng làm tăng quá thế điện kết tủa và thay đổi độ nghiêng Tafel. Điều này có thể là do cần phải chuyển điện tử qua lớp hấp phụ hoặc do sự hình thành phức chất trên bề mặt điện cực.

Một phụ gia tuy có thể ảnh hưởng đến nhiều tính chất của lớp mạ, nhưng dung dịch thường vẫn dùng đồng thời nhiều phụ gia vì cần đến tác dụng tổng hợp của chúng. Các phụ gia này thường được phân loại như sau.

- *Chất bóng* : Chất bóng thường được dùng với liều lượng tương đối lớn (vài ba g/l) và có thể bị lẫn vào lớp mạ khá nhiều. Chúng cho lớp mạ nhẵn, mịn và có thể làm thay đổi quá trình tạo mầm.

Đối với mạ kền từ dung dịch axit chứa sunfat và clorua (dung dịch Watts) dùng hai loại chất bóng : (1) các sunfonic hay sunfonat của vòng thơm cho lớp mạ bóng sáng (nhưng chưa thật bóng lộng lẫy) và làm giảm ứng suất nội; (2) các chất có chứa nhóm $-C\equiv N$, $-N=C=S$ hay $>C=O$ trong phân tử (như tioure, cumarin,...) cho lớp mạ bóng loáng (lộng lẫy) nhưng lại làm tăng ứng suất nội và độ giòn cho kim loại. Vì vậy chúng thường được dùng chung với nhau. Các sunfonat của chất vòng thơm cũng được dùng làm chất bóng cho mạ thiếc và mạ đồng.

- *Chất san bằng* : Các chất này cho lớp mạ nhẵn, phẳng trong phạm vi khá rộng (vĩ mô). Nguyên nhân là chúng hấp phụ lên những điểm có tốc độ mạ lớn và làm giảm tốc độ ở đó xuống. Vậy là các phụ gia này đã ưu tiên hấp phụ lên các điểm *lệch* là chỗ có năng lượng tự do lớn hơn và lên các *đỉnh lồi* là chỗ có tốc độ khuếch tán lớn các phụ gia đến đó; các phụ gia hấp phụ này sẽ làm giảm tốc độ chuyển dịch điện tử. Trong thực tế, nhiều phụ gia có cả tác dụng của chất bóng và chất san bằng.

- *Biến đổi cấu trúc* : Các phụ gia làm thay đổi cấu trúc lớp mạ và thậm chí có thể ưu tiên định hướng tinh thể hay ưu tiên sinh ra kiểu mạng tinh thể nào đó. Một số chất được dùng để tạo ra các tính chất đặc biệt cho lớp mạ, số khác dùng để điều chỉnh ứng suất trong lớp mạ (ứng suất là do mạng tinh thể bị xô lệch) nên được gọi là chất giảm ứng suất.

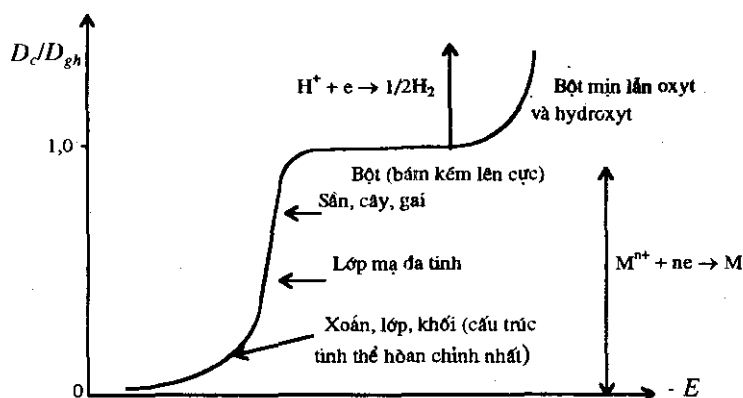
- *Chất thấm ướt* : Chất này được cho vào để thúc đẩy các bọt khí, bọt hydro mau chóng tách khỏi bề mặt điện cực. Thiếu chúng, bọt khí, nhất là hydro sinh ra từ phản ứng phụ sẽ gây rỗ và giòn hydro do chúng thấm vào kim loại.

6.2.5. Mật độ dòng điện catot D.

Lúc đang mạ, mật độ dòng điện giữ vai trò rất quan trọng. Nếu mật độ dòng điện rất thấp, tốc độ chuyển đổi điện tử trong các phản ứng điện cực sẽ nhỏ, các nguyên tử mới hình thành có đủ thời gian gia nhập có trật tự vào mạng tinh thể, vì vậy mạng lưới và cấu trúc tinh thể được duy trì, không bị biến đổi; quan sát bằng hiển vi điện tử và nhiễu xạ điện tử cho thấy rõ điều đó.

Khi tăng mật độ dòng điện lên, tốc độ phóng điện tăng nhanh, các nguyên tử kim loại sinh ra ồ ạt, không kịp gia nhập vào vị trí cân bằng trong

mạng tinh thể. Mặt khác do quá thế lúc đó lớn, nên nhiều mầm tinh thể mới tiếp tục sinh ra. Do vậy mà mạng tinh thể trở nên mất trật tự và được thể hiện ra là lớp mạ có nhiều lớp, nhiều gợn sóng, và nhiều khối đa tinh. Nếu tiếp tục tăng mật độ dòng điện lên cao hơn nữa, tốc độ phóng điện quá nhanh, làm cho ion kim loại gần catot quá nghèo, quá trình điện cực lâm vào tình trạng bị chi phối bởi sự khuếch tán: những điểm lồi, mũi nhọn, ... được ion kim loại chuyển đến dễ dàng hơn, đồng thời điện thế rơi từ các điểm này đến anot lại bé hơn, nên tại đó sẽ được ưu tiên phóng điện, kết quả là kết tủa sẽ sần sùi hoặc có dạng hình nhánh cây. Nếu tăng tiếp mật độ dòng điện đến nỗi khuếch tán ion hoàn toàn không kịp cho quá trình điện cực thì kết tủa thu được sẽ là bột kim loại. Lớp mạ không được phép sần sùi, nhám, vì vậy để có lớp mạ đạt yêu cầu buộc phải dùng dải mật độ dòng điện tương đối thấp. Hơn nữa ở D_c thấp kim loại mạ dễ bắt chước lặp lại đúng kiểu mạng lưới của kim loại nền (cấu tạo epitaxy) và cho độ gắn bám rất cao. Lớp mạ nhẵn, đa tinh, rất bền, được dùng nhiều nhất. Hình 6.5 tổng kết tất cả những điều vừa trình bày.



Hình 6.5. Thay đổi dạng kết tủa theo mật độ dòng điện

Phần lớn đều dùng nguồn điện một chiều đã nắn phẳng để mạ và giữ dòng điện không đổi vào catot. Dải mật độ dòng điện thích hợp cho lớp mạ tốt thường thấp hơn mật độ dòng giới hạn D_{gh} khá nhiều. Do đó, đối với một dung dịch nhất định, muốn nâng cao tốc độ mạ D_c phải tìm cách tăng D_{gh} của nó lên. Có ba cách tăng D_{gh} : (1) tăng nồng độ ion kim loại mạ; (2) tăng nhiệt độ; và (3) tăng chuyển động tương đối giữa catot và dung dịch mạ. Cách (1) và (2) không thể tăng bao nhiêu cũng được. Nồng độ không thể cao hơn độ bão hòa được; ngoài ra dùng nồng độ cao thì mất mát khi thao tác sẽ lớn, tốn nhiều vật tư, hóa chất. Nhiệt độ chỉ nên đến 60 - 70 °C, quá cao sẽ ăn mòn mạnh thiết

bị, mất do bay hơi, do phân huỷ sẽ lớn, tốn nhiều điện năng và thời gian để đun nóng. Khuấy là cách (3) tỏ ra hiệu quả nhất.

6.2.6. Khuấy

Khuấy để tăng chuyển động tương đối giữa catot và dung dịch nên được phép dùng mật độ dòng điện D_c cao hơn, tốc độ mạ sẽ nhanh hơn, ngoài ra nó còn làm cho bọt khí hydro dễ tách khỏi bề mặt điện cực; san bằng pH và nhiệt độ trong toàn khối dung dịch cũng như tại nơi gần điện cực.

Có thể khuấy bằng các cách :

- Chuyển động catot : cho catot đu đưa theo chiều dọc và chiều đứng; quay catot; mạ trong thùng quay; catot là dây, băng cho chạy liên tục qua bể mạ ,...

- Chuyển động dung dịch : bằng cách sục khí nén vào bể; bơm tuần hoàn dung dịch ra vào bể hay phun dung dịch vào khe hẹp giữa anot và catot.

Tuy nhiên khuấy phải luôn kèm theo lọc dung dịch để loại hết cặn bẩn, tránh gây hư hỏng do bùn cặn vẩn lên. Tốt nhất là lọc liên tục vì dung dịch sạch sẽ thuận lợi rất nhiều cho sản xuất và để đạt chất lượng cao.

Mạ trong siêu âm cũng có tác dụng như khuấy nhưng tốt hơn nhiều.

Một phương pháp đặc biệt khác là mạ bằng dòng điện đổi chiều, thường dùng dạng sóng vuông. Trong quá trình mạ, vật mạ không phải luôn luôn được đắp vào liên tục nữa, mà có lúc được mắc thành anot theo một tần số và thời gian nhất định; chính lúc hòa tan anot các khuyết tật của kết tủa bị mất đi, bề mặt được đổi mới, nồng độ ion gần điện cực được hồi phục. Những điều đó cho phép mạ với mật độ dòng điện cao hơn mà vẫn được lớp mạ nhẵn, kín, ứng suất nhỏ, bám chắc ,...

6.3. ANOT

Anot thường được làm bằng kim loại cùng loại với lớp mạ và chọn cách sử dụng sao cho nồng độ ion kim loại trong dung dịch luôn luôn không thay đổi. Muốn vậy phải làm sao cho hiệu suất dòng điện anot và catot phải bằng nhau trong suốt thời gian phục vụ của anot. Trong sản xuất thường phải đảm bảo cho anot không bị thụ động, anot phải luôn dễ tan và tan đều; muốn thế diện tích bề mặt anot phải lớn để mật độ dòng điện anot đủ nhỏ, tức là giữ anot nằm trong vùng điện thế (hòa tan) hoạt động. Anot dạng bi, viên dẹt, khay áo, mảnh nhỏ,... luôn nạp đầy trong giỏ đỡ bằng titan, cho diện tích anot rất lớn và mật độ dòng điện anot nhỏ và luôn luôn không thay đổi, đã đáp ứng được yêu cầu này. Ngoài ra còn dùng chất tạo phức để ngăn cản sự thụ động, hay ion halogen để tạo các lỗ thủng trên màng oxyt thụ động làm cho anot tiếp

tục được hòa tan. Phải khống chế các điều kiện kỹ thuật để anot tan thành các ion có hóa trị mong muốn. Anot phải được chế tạo sao cho khi hòa tan ít tạo thành bùn cặn nhất, ít tạp chất nhất và khó bị rơi rã nhất. Các anot được sản xuất riêng cho ngành mạ như các viên " nikel carbonyl" , "S-nikel" , "R-rounds" ,... cho mạ kẽm đáp ứng được các yêu cầu đó : diện tích bề mặt lớn, hòa tan dễ dàng, ít mùn cặn.

Crom bị thụ động mạnh trong môi trường axit sunfuric nên phải dùng anot trợ trong mạ crom; thường làm bằng hợp kim chì với Sn, Sb, Ag ,... các nguyên tố này làm tăng cơ tính cho chì, giảm quá thế thoát oxy trên anot. Ngoài anot chính này còn dùng anot phụ bằng titan mạ Pt trong các trường hợp cần cải thiện phân bố dòng điện trên catot.

Chương 7

MẠ KẼM

Kẽm (Zn) là kim loại trắng xám, trọng lượng nguyên tử 65,38, trọng lượng riêng $\gamma = 7,2$, đương lượng điện hóa của Zn^{2+} 1,219, nhiệt độ nóng chảy 419,5 °C. Giòn ở nhiệt độ thường; dẻo ở 100-150 °C; giòn và dễ tán thành bột ở nhiệt độ lớn hơn 250 °C. Kẽm là kim loại hoạt động, là chất khử mạnh; nhưng bền trong nước, trong không khí ẩm vì khi đó chúng được che kín bằng các hợp chất oxyt và cacbonat. Điện thế tiêu chuẩn - 0,763 V nên là lớp mạ anot đối với thép, đồng, kền và bảo vệ chúng rất tốt. Tốc độ ăn mòn kẽm mỗi năm khoảng 1-1,5 μm ở nông thôn, 1,5-2 μm ở vùng nhiệt đới ẩm, 6-8 μm ở vùng công nghiệp; ở vùng biển kẽm bị ăn mòn rất mạnh. Vì vậy thường mạ kẽm để bảo vệ sắt thép dùng trong không khí, dưới đất, trong nước ngọt. Khi cần chiều dày lớp mạ lớn hơn 100 μm nên dùng phương pháp phun, nhúng nóng,... chỉ khi cần chiều dày nhỏ hơn 100 μm mới nên dùng phương pháp mạ điện. Chiều dày lớp mạ điện kẽm được quy định trong các tiêu chuẩn nhà nước hoặc tiêu chuẩn của nhà sản xuất và thường dao động trong giới hạn sau :

- Làm việc môi trường ăn mòn rất mạnh (RM) phải mạ dày 36 - 42 μm
- Làm việc môi trường ăn mòn mạnh (M) phải mạ dày 25 - 30 μm
- Làm việc môi trường ăn mòn trung bình (V), cần mạ dày 12 - 15 μm
- Làm việc môi trường ăn mòn yếu (Y), cần mạ dày 3 - 5 μm
- Mạ kẽm cho ốc vít và các bộ phận lắp ghép chỉ nên dày 4 - 7 μm
- Mạ kẽm cho các công trình vĩnh cửu có quy định riêng .

Thường mạ kẽm từ dung dịch đơn : sunfat, floborat,... hoặc dung dịch phức : xyanua, zincat, amoniocat, pyrophotphat,... Khả năng phân bố của chúng được xếp theo thứ tự sau : xyanua (25 °C) > polyetylenpolyamin > pyrophotphat (pH 3,3; 50 °C) > amoniocat (pH 6,8; 20 °C) > sunfat (25 °C).

7.1. MẠ KẼM TỪ DUNG DỊCH SUNFAT

Dung dịch này chỉ mạ cho các vật có hình dạng đơn giản như tấm, băng, dây,... cho tốc độ mạ cao, hiệu suất dòng điện lớn, lớp mạ ít bị giòn hydro, dung dịch không độc.

Chiều dày lớp mạ δ tính theo công thức (6.4) hay tính gần đúng theo công thức sau :

$$\delta = 17 H.t.D_c, \mu m, \quad (7.1)$$

trong đó H - hiệu suất dòng điện, (thường từ 0,96 - 0,98) , % ;

t - thời gian mạ, h;

D_c - mật độ dòng điện, A/dm².

Bảng 7.1 giới thiệu một số dung dịch hiện đang dùng. Dung dịch 1 mạ kẽm mờ. Dung dịch 2-4 mạ kẽm bóng. Dung dịch 2 và 4 chủ yếu để mạ quay. Dung dịch 3 mạ treo. Dung dịch 5 mạ liên tục cho dây, băng, tấm, ...

Tỷ lệ diện tích anot/ catot $S_a / S_c = 1/1$.

Anot bằng kẽm có độ sạch cao và trung bình .

Nhôm sunfat và phèn nhôm có thể thay thế cho nhau bằng lượng tương đương; chúng làm ổn định pH và tăng độ dẫn điện. Na₂SO₄ , K₂SO₄ và (NH₄)₂SO₄ cũng làm tăng độ dẫn điện cho dung dịch.

Bảng 7.1. Một số dung dịch mạ kẽm sunfat thường dùng

Thành phần (g/l) và chế độ mạ kẽm	Dung dịch mạ kẽm sunfat số				
	1	2	3	4	5
ZnSO ₄ .7 H ₂ O	200-220	200-220	-	250-300	430-500
ZnO	-	-	17,5	-	-
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18 H ₂ O	30	0	-	-	30
Na ₂ SO ₄ . 10 H ₂ O	30-100	70-80	-	60-70	50
CH ₃ COONa	-	15-20	-	-	-
K ₂ SO ₄	-	-	75-80	-	-
(NH ₄) ₂ SO ₄	-	-	20	-	-
Phèn nhôm,	-	-	-	50-60	-
Dextrin	10	10	-	2	-
Urotropin	-	0,2-0,3	-	-	-
Polyacrilamit	-	-	5-10	-	-
U - 2	-	-	-	1,5-2,0	-
DSU	-	-	-	1-2,0	-
D_c , A/dm ²	1-2	1-1,5	2-3	2-2,5	8-10
pH	3,5-4,5	3,5-4,5	1,9-3,5	4-4,2	3,5-4,6
Nhiệt độ , °C	phòng	phòng	phòng	phòng	18-40
Khuấy	không	-	-	-	khuấy

Dextrin, urotropin, polyacrilamit, U-2, DSU ,... là các chất hoạt động bề mặt, chất bóng. Khi pha chế dung dịch chúng được pha riêng rồi cho vào cuối cùng sau khi dung dịch đã được xử lý thật tốt. U-2 và DSU là các chất cầm màu dùng trong công nghiệp dệt. DSU là sản phẩm ngưng tụ của

dixyandiamit với formaldehyt; ở dạng sirô màu vàng hay nâu, hòa tan tốt trong nước. U-2 là sản phẩm ngưng tụ của dicyandiamit với urotropin trong axit axetic; ở dạng sirô đục. Dùng đồng thời U-2 và DSU sẽ cho lớp mạ bóng và gắn bám tốt. Trước đây hay dùng chất bóng là axit 2,6-2,7- disunfonaphtalic (2g/l), keo da, glucoza,... Ngày nay các chất bóng được nghiên cứu khá nhiều và các nhà chế tạo cung cấp chúng dưới những tên thương mại, mã hóa, trong số đó có nhiều chất cho kết quả rất tốt.

Có thể mạ kẽm sunfat bằng dòng điện đổi chiều : chu kỳ $T = t_c + t_a = 6$ s; tỷ lệ $t_c / t_a = 6 / 1$ trong những dung dịch trên và được phép tăng mật độ dòng điện lên 2 - 3 lần; có thể mạ treo hoặc mạ quay; hiệu suất dòng điện anot không vượt quá 100%.

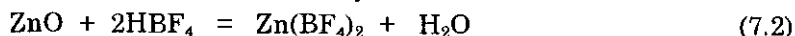
Pha chế dung dịch : Pha riêng từng chất trong nước ấm 50-60 °C, để lắng và lọc vào bể mạ, thêm nước đến thể tích đã tính. Điều chỉnh pH bằng H_2SO_4 hay NaOH 2-3%; xử lý điện cho dung dịch ở điện thế 1 - 1,5 V và $D_c = 0,5 - 0,8$ A/dm² đến khi được lớp mạ sáng, nhẵn. Thêm phụ gia, chất bóng (đúng theo chỉ dẫn) và bắt đầu khai thác. Định kỳ phân tích và điều chỉnh dung dịch.

Tạp chất có hại là những kim loại dương hơn kẽm, chúng thoát ra tại dòng giới hạn, làm cho lớp mạ bị sùi, xám hoặc đen. Nồng độ tối đa cho phép : As 0,005 g/l, Sb 0,05g/l, Cu 0,08g/l, Fe 0,6g/l, không được có mặt ion Mn, Cr, nitrat. Loại bỏ chúng bằng cách xử lý điện ở điện thế 1-2 V, và $D_c = 0,2 - 0,3$ A/dm², hoặc bằng cách ngâm anot (hay lá kẽm, bột kẽm) không điện trong dung dịch để kẽm hòa tan và đẩy chúng ra ở dạng bột bám trên anot (hay lá kẽm), sau đó cọ sạch anot (hay vớt bỏ lá kẽm) và lọc sạch dung dịch. Loại sắt bằng H_2O_2 (0,5 ml cho 1 lit dung dịch) để oxy hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} , sau đó kết tủa dưới dạng $Fe(OH)_3$ nhờ NaOH hay Na_2CO_3 . Dextrin kém chất lượng có thể gây các chấm đen trên lớp mạ, khắc phục bằng cách xử lý điện ở pH 2-3, khuấy bằng khí nén và thêm 0,5 - 1ml/l H_2O_2 vào. Chất hữu cơ nhiều quá (kể cả keo và gelatin) lớp mạ sẽ giòn, khắc phục bằng cách mạ xử lý và lọc qua than hoạt tính hoặc dùng tanin (xem mục 7.4). pH cao và mật độ dòng điện lớn sẽ sinh ra $Zn(OH)_2$ làm lớp mạ tối, xỉn và vỡ. Nồng độ kẽm loãng dễ sinh cây, nhất là khi dùng mật độ dòng điện lớn.

7.2. MẠ KẼM TỪ DUNG DỊCH FLOBORAT

Chỉ mạ cho vật có hình dạng đơn giản; tốc độ mạ cao.

Chế floborat kẽm từ kẽm oxyt và axit floboric :



Để tăng độ dẫn điện phải cho thêm NH_4Cl vào dung dịch, NH_4BF_4 được sinh ra có tác dụng tăng phân cực catot. Dùng H_3BO_3 để duy trì độ axit cho dung dịch. Chất hoạt động bề mặt để cải thiện cấu trúc lớp mạ.

Khối lượng hydro hấp phụ ít hơn 6-8 lần so với lớp mạ thu từ dung dịch xyanua. Hiệu suất dòng điện tăng khi giảm mật độ dòng điện và tăng nhiệt độ. Bảng 7.2 giới thiệu một số dung dịch floboric mạ kẽm.

Tăng pH bằng cách thêm NH_4OH , ZnO , ZnCO_3 . Giảm pH bằng cách thêm axit floboric HBF_4 49%. Kiểm tra phụ gia bằng mắt (nhìn vật mạ) hay bằng bình Hull.

Bảng 7.2. Một số dung dịch mạ kẽm floboric

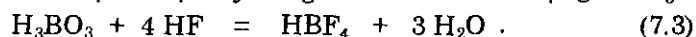
Thành phần dung dịch (g/l) và chế độ mạ	Dung dịch số		
	1	2	3
$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$	300	200	250-300
NH_4BF_4	35	35	25-30
NH_4Cl	27	54	-
H_3BO_3	-	-	15-30
Cam thảo	1	1	-
Tiourê	-	-	4-5
OC-20	-	-	1,5-2,0
D_c , A/dm^2	2,5-8,5	2,5-8,5	4-5
Nhiệt độ, $^\circ\text{C}$	27-38	27-38	phòng
pH	3,5-4,0	3,5-4,0	3,0-4,5
Khuấy	không hay khuấy	không hay khuấy	-

Dung dịch 1 mạ tĩnh; dung dịch 2 mạ quay; dung dịch 3 vạ năng, nếu tăng nhiệt độ từ 20°C lên 40°C cho phép tăng mật độ dòng điện mạ từ $4-5 \text{ A}/\text{dm}^2$ lên $10 \text{ A}/\text{dm}^2$ nên dùng để mạ nhanh và liên tục cho dây, băng, tấm,... rất tốt.

Anot : kẽm đúc 99,9%. Tỷ lệ $S_a / S_c = 1/1$.

Pha chế dung dịch :

HBF_4 có thể tự chế tạo lấy bằng cách cho HF tác dụng với H_3BO_3 :



Ví dụ, để có 180 g HBF_4 cần 300 g HF kỹ thuật (40%) và 106g H_3BO_3 (cho dư một tỷ). Chú ý phản ứng (7.3) toả nhiều nhiệt, dễ gây bỏng. Cần thực hiện phản ứng này trong bể nhựa hoặc chì. HBF_4 thu được cho tác dụng với ZnO mới chế ở dạng sệt để có $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ theo phản ứng (7.2); hoặc tác dụng với dung dịch amoniac 25% để có NH_4BF_4 theo phản ứng (7.4) :



H_3BO_3 cho vào dung dịch 3 phải hòa tan trước vào nước nóng.

Dung dịch pha xong phải xử lý điện đến khi được lớp mạ đạt yêu cầu. Sau đó thêm phụ gia hoặc chất bóng và bắt đầu sản xuất.

7.3. MẠ KẼM TỪ DUNG DỊCH XYANUA

Mạ được các vật có hình dạng phức tạp; lớp mạ mịn, kín. Tốc độ mạ chậm; độc hại; dễ bị cacbonat hóa; đắt.

Chiều dày lớp mạ kẽm δ từ dung dịch xyanua cũng tính theo công thức (6.4) hay gần đúng theo công thức (7.5) sau:

$$\delta = 17,2 H.t.D_c \quad , \quad \mu m \quad , \quad (7.5)$$

trong đó H - hiệu suất dòng điện, (thường từ 0,60 - 0,85) % ;

t - thời gian mạ, h;

D_c - mật độ dòng điện, A/dm^2 .

Mật độ dòng điện càng cao thì hiệu suất dòng điện càng bé.

Một số dung dịch mạ kẽm xyanua được trình bày trong bảng 7.3. Tỷ lệ diện tích các điện cực $S_a : S_c = 2$ (riêng dung dịch 5 có thể là 0,5 - 1,5).

Bảng 7.3 Một số dung dịch mạ kẽm xyanua

Thành phần (g/l) và chế độ mạ	Dung dịch số				
	1	2	3	4	5
ZnO	4-10	30-40	40-45	10-45	22,4
NaCN tổng	15-40	90-100	75-85	20-90	40
NaOH	10-24	70-80	70-85	60-85	85
Na_2S	-	2-4	0,5-5	-	-
Glycerin	-	-	3-5	-	-
BSU	-	-	-	3-4ml/l	-
ZB-ATZ	-	-	-	-	4 ml/l
D_c , A/dm^2	0,5-2	5-6	2-2,5	1-6	0,5-5
Nhiệt độ , $^{\circ}C$	38-40	18-30	15-25	18-35	20-40
Giờng đối chiếu $t_c : t_a$, s.	-	10:1	-	-	-

Anot là kẽm có độ sạch cao; thường có mặt 0,3% Hg và 0,5% Al để tăng độ hòa tan cho anot, ngược lại nếu anot tan quá nhiều (dư Zn^{2+}) cần thay một phần anot kẽm bằng anot thép (trơ).

Dung dịch 1 mạ cho vật có hình dạng khá phức tạp. Dung dịch 2 cho tốc độ mạ cao. Dung dịch 3 trước đây dùng để mạ bóng. Dung dịch 4 và 5 là các dung dịch mạ bóng hiện đại. Chất bóng BZ-ATZ cho lớp mạ rất mịn, đồng

đều; sau khi cromat hóa sẽ sáng bóng như lớp mạ crom (đã có bán ở thị trường Việt Nam).

Tạp chất : những ion dương hơn kẽm như Sn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} ,... là những tạp chất có hại, nhất là đối với dung dịch mạ bóng, chúng làm cho lớp mạ bị xám, kém bóng, sau khi tẩy bóng lại xấu đi, tốn nhiều chất bóng,... khi đó cần được loại bỏ bằng cách thêm 3-4g/l Na_2S vào dung dịch để kết tủa chúng dưới dạng sunfua, hoặc cho 2-5g/l bột kẽm hay phoi kẽm vào dung dịch ngâm một thời gian để đẩy chúng ra dưới dạng bột kim loại, hoặc xử lý điện với $D_c = 0,1-0,2 \text{ A/dm}^2$. Sau đó cần lắng, gạn hay lọc sạch dung dịch. CrO_3 , các nitrat và các chất oxy hóa lẫn vào dung dịch sẽ làm giảm tốc độ mạ rất nhiều, khí thoát ra rất mạnh, rất khó loại bỏ chúng (xử lý điện thật lâu có thể khắc phục đối với trường hợp nhiễm ít các chất này).

Chất hữu cơ lẫn nhiều trong dung dịch sẽ làm lớp mạ bị giòn, sọc, và màu sắc không đều. Loại bỏ nó bằng cách cho thêm 1-2g/l than hoạt tính vào dung dịch, khuấy và lọc liên tục trong vài ba giờ. Sau đó mạ xử lý đến khi đạt yêu cầu.

Thành phần dung dịch : Cần giữ đúng tỷ lệ NaCN và NaOH trong dung dịch mới thu được lớp mạ tốt và hiệu suất dòng điện cao. Thừa NaCN , khí sẽ thoát ra nhiều, mạ ăn chậm, nồng độ kẽm đặc dần lên. Thừa nhiều NaOH và thiếu NaCN , khí thoát ra ít, mạ ăn nhanh, nhưng lớp mạ thô và khó ăn mạ trong khe kẽ, lỗ khuất Nếu thiếu cả NaCN và NaOH , nồng độ kẽm giảm dần, anốt dễ bị thụ động (có màng trắng bao phủ làm chúng khó tan), lớp mạ thô.

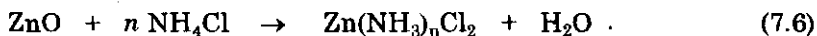
Khi nồng độ Na_2CO_3 tích tụ quá 100g/l sẽ kết tinh lên thành bể, làm giảm hiệu suất dòng điện, mật độ dòng điện và chất lượng lớp mạ. Loại bỏ nó bằng cách thêm 1,5g Ba(OH)_2 hay CaO vào dung dịch để kết tủa 1g Na_2CO_3 , sau đó phải lắng, gạn khỏi dung dịch.

Nhiệt độ và mật độ dòng điện cần giữ đúng như quy định mới cho lớp mạ mịn, nhẵn, kín, nhất là đối với dung dịch mạ bóng.

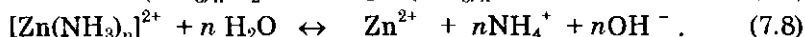
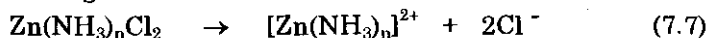
Pha chế dung dịch : NaCN và NaOH hòa tan riêng. ZnO pha nước thành hồ rồi đổ từ từ vào dung dịch NaCN và khuấy cho tan gần hết. Rót dung dịch NaOH vào, khuấy đến khi tan hết ZnO . Thêm nước cho đủ thể tích, cho dung dịch Na_2S vào, để lắng, gạn vào bể mạ. Xử lý điện cho đến khi được lớp mạ sáng, thêm chất bóng và đưa vào khai thác. Chú ý tuân thủ các quy định về an toàn lao động khi pha chế, làm việc với NaCN .

7.4. MẠ KẼM TRONG DUNG DỊCH AMON CLORUA

Dung dịch phức, không độc này do S.Ia. Popov tìm ra đầu tiên. Cấu tử chính của nó là muối $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_2$, được tạo thành khi hòa tan kẽm vào NH_4Cl dư ($n = 2$ trong môi trường axit, $n = 4$ trong môi trường kiềm):



Trong dung dịch chúng phân ly thành cation phức $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ bền trong mọi môi trường:



Hằng số không bền của (7.8) là $2 \cdot 10^{-10}$ khi $n = 2$; vì vậy quá trình phóng điện của kẽm diễn ra với phân cực catot lớn và càng lớn khi tăng pH dung dịch lên. Độ dẫn điện của dung dịch lại khá cao. Nhờ hai lý do đó mà khả năng phân bố của dung dịch này khá cao và cao nhất trong số các dung dịch phi xyanua. Cho lớp mạ sáng, mịn, dày đều trên các vật mạ có hình dạng phức tạp, vì vậy dùng để mạ quay trong chuồng hay thùng quay cho các vật bé rất tốt, dùng được dòng điện cao mà điện thế nguồn chỉ cần 6V.

Độ hòa tan của ZnO trong NH_4Cl phụ thuộc vào độ axit, ở pH 6,3-7,0 hòa tan được 14-15 g/l ZnO. Trong môi trường kiềm hơn hay axit hơn thì độ hòa tan tăng lên rất nhiều. Các dung dịch công nghiệp thường dùng nồng độ ZnO từ 15 đến 100g/l tùy thuộc vào pH và nồng độ NH_4Cl .

Để ổn định pH thường dùng chất đệm là H_3BO_3 (20-30 g/l) hoặc NaCH_3COO (80-100g/l); để lớp mạ được mịn phải cho thêm chất hoạt động bề mặt như gelatin, keo da,...; để lớp mạ bóng cần dùng chất bóng như benzaldehyt, Liconda ZnSR A, ZnSR B,... Người ta còn cho thêm urotropin vào dung dịch để tạo thành phức kẽm thứ hai, làm tăng khả năng phân bố của nó xấp xỉ với dung dịch xyanua. Để chống thụ động anot thường dùng $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ (80-100 g/l).

Sau khi mạ kẽm từ các dung dịch này cần chú ý rửa thật kỹ cho hết ion Cl^- , nếu còn sót, lớp mạ mau bị mờ, xỉn và dễ bị ăn mòn sau này.

Một số dung dịch amon clorua mạ kẽm dùng trong công nghiệp, có hiệu suất dòng điện 90-98%, được trình bày trên bảng 7.4.

Dung dịch 1 chủ yếu để mạ các vật bé trong thùng quay, chuồng quay. Dung dịch 2 cho phép mạ với mật độ dòng điện lớn, thường dùng để mạ tĩnh và mạ trong các thiết bị tự động; nếu sử dụng dòng đổi chiều với tỷ lệ $t_c : t_a = 8 : 1$ (s) thì có thể nâng mật độ dòng điện lên đến 6 A/dm^2 . Dung dịch 3 dùng để mạ các vật như nhíp, lò xo, và các vật đã thấm than. Dung dịch 4 và 5 cho lớp mạ bóng; riêng dung dịch 4 có thể dùng để mạ quay; chiều dày lớp mạ kẽm

có thể đến 18 μm . Các dung dịch amon clorua không nên khuấy bằng khí nén. Hiệu suất dòng điện của chúng từ 92-98%.

Bảng 7.4. Thành phần dung dịch mạ kẽm amon clorua

Thành phần (g/l) và chế độ mạ	Dung dịch số				
		2	3	4	5
ZnO	12-15	100	35-40	-	-
ZnCl ₂	-	-	-	20-80	40-120
NH ₄ Cl	240-260	300	200-220	180-240	180-220
H ₃ BO ₃	20-25	-	-	-	-
CH ₃ COONH ₄	-	-	80-100	-	-
Urotropin C ₆ H ₁₂ N ₄	-	-	20-25	-	-
Gelatin	1-2	5-6	-	-	-
Liconda ZnSR A	-	-	-	30-70ml/l	30-70ml/l
Liconda ZnSR B	-	-	-	5-15ml/l	3-5 ml/l
D_c , A/dm ²	0,5-1,5	2-4	1-3	0,5-1,5	0,5-5,0
Nhiệt độ, °C	20-35	20-25	20-35	15-30	15-30
pH	5,8-7,5	7,8-8,4	7,8-8,2	4,5-6,0	4,5-6,0

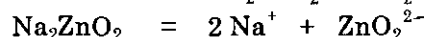
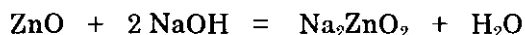
Pha chế dung dịch: Hòa tan NH₄Cl trong nước 50-60 °C, urotropin trong nước nguội, trộn chung lại. ZnO (hay ZnCl₂) hòa với nước rồi cho vào dung dịch NH₄Cl nóng, khuấy cho tan hết. H₃BO₃ hòa tan riêng với nước nóng 60-70 °C (hoặc CH₃COONH₄ với nước nguội) rồi đổ chung vào dung dịch trên. Thêm nước đến thể tích đã tính. Lọc vào bể mạ (lọc nóng dễ hơn). Điều chỉnh pH bằng NH₄OH hay NaCH₃COO. Mạ xử lý đến khi được lớp mạ trắng, vì ZnO thường lẫn nhiều tạp chất (Pb, Cu, Fe,...) nên phải mạ xử lý khá lâu, cho đến khi đạt 2 - 3 Ah/l (hoặc hơn) với mật độ dòng điện thấp (0,25-0,5 A/dm²). Thêm phụ gia : gelatin phải ngâm trước 2 ngày cho trương, đun cách thủy (60-70 °C) cho tan hết rồi cho vào dung dịch; các chất bóng khác cho trực tiếp vào dung dịch.

Bảo dưỡng dung dịch : Trong quá trình sử dụng cần thường xuyên kiểm tra, điều chỉnh thành phần và chế độ mạ theo đúng quy định để luôn đạt chất lượng mạ tốt. Nếu dung dịch thiếu NH₄Cl hay gelatin lớp mạ sẽ thô, nhám, lồi. Nếu nồng độ tạp chất Cu lớn hơn 0,2g/l và nồng độ tạp chất Fe lớn hơn 3g/l lớp mạ sẽ xám, xỉ, mặc dù dung dịch vẫn trong suốt, lúc này phải mạ xử lý ở điện thế nhỏ hơn 1V cho đến khi được lớp mạ tốt. Nếu dùng mật độ dòng điện lớn trong khi nhiệt độ dung dịch quá thấp sẽ cho lớp mạ cháy cạnh, xỉ; nhưng khi nhiệt độ cao quá (>50 °C) lớp mạ lại bị đen. pH dung dịch thấp quá muối kẽm sẽ kết tủa dưới đáy bể, khí thoát ra nhiều trên catot, không

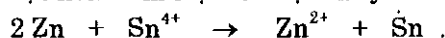
dùng dòng điện cao được và mặt dung dịch bị phủ lớp vàng muối. Anot kẽm sinh nhiều mùn hay dung dịch bị bắn đục sẽ làm cho lớp mạ gai, nhám. Khi mạ để anot và catot gần nhau quá sẽ sinh nhiều bọt, nhất là khi mạ quay. Loại bỏ tạp chất hữu cơ bằng mạ xử lý. Loại bỏ keo, gelatin bằng cách thêm tanin (0,1 - 0,2 g/l pha trước vào nước) vào để kết tủa chúng rồi lọc sạch dung dịch.

7.5. MẠ KẼM TỪ DUNG DỊCH ZINCAT

Cấu tử chính của dung dịch zincat là muối phức kẽm Na_2ZnO_2 hay K_2ZnO_2 do tác dụng giữa ZnO hay Zn(OH)_2 với NaOH mà thành. Sự phân ly của phức này xảy ra theo từng nấc, và quá trình điện kết tủa xảy ra khi phân cực catot đủ lớn :



Nếu không có phụ gia nào khác thì lớp mạ sẽ xám, sần sùi ngay khi dùng mật độ dòng điện nhỏ vì trong môi trường kiềm anot kẽm bị tan hóa học thành các hạt rắn nhỏ làm đục dung dịch. Nhưng nếu thêm một lượng nhỏ muối Sn^{4+} vào các hạt kẽm kim loại sẽ được chuyển hoàn toàn thành ion Zn^{2+} :



Có thể thay muối thiếc bằng muối chì hoặc thủy ngân. Các dung dịch này có khả năng phân bố khá tốt, điện thế bề thấp nên đã từng được sử dụng trong một thời gian khá lâu để thay thế cho dung dịch xyanua (độc) mạ cho các vật có hình dạng phức tạp. Ngày nay người ta dùng phụ gia là các chất hữu cơ : polyetylen-polyamin, trilon B, polyetylenimin,... Chúng cho phép thu được lớp mạ kẽm tốt với mật độ dòng điện cao.

Nồng độ kẽm trong các dung dịch thường dùng là 10 - 35 g/l tùy thuộc độ hòa tan của phức ban đầu. Tỷ số giữa nồng độ NaOH tổng với nồng độ kẽm là 9 - 10 đlg/l. NaOH trong dung dịch tồn tại ở cả dạng kết hợp và dạng tự do. Lượng NaOH dư cần thiết để giữ cho phức chất có độ bền nhất định; nó còn làm tăng độ dẫn điện và chống lại tình trạng kết tủa của Zn(OH)_2 trong dung dịch. Nhưng thừa nhiều NaOH quá sẽ làm giảm hiệu suất dòng điện, lớp mạ sần xù, anot bị hòa tan hóa học mạnh.

Mật độ dòng điện tăng tỷ lệ thuận với nồng độ kẽm và nhiệt độ dung dịch. Khuấy bằng khí nén cho phép tăng giới hạn trên của mật độ dòng điện lên 1,5-2 lần. Nhiệt độ dung dịch nên duy trì ở 50-70 °C. Chất bóng cho dung dịch zincat hiện nay được các nhà chế tạo cung cấp dưới các tên thương mại khác nhau, ví dụ, NBZ-O, NBZ-K, ...

Khi tăng mật độ dòng điện trên $4-5 \text{ A/dm}^2$ anot dễ bị thụ động và bị phủ một lớp màng đen. Còn khi mật độ dòng điện thấp thì hiệu suất dòng điện catot sẽ thấp hơn hiệu suất dòng điện anot, cho nên để ổn định thành phần dung dịch cần giữ chế độ $D_c : D_a = 1,5 - 2,0$. Anot có thể chế tạo từ kẽm kỹ thuật có chứa 1% Sn, hay 0,5 - 1% Pb.

Bảng 7.5 trình bày một số dung dịch mạ kẽm và chế độ làm việc của chúng.

Bảng 7.5. Một số dung dịch mạ kẽm zincat

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số			
	1	2	3	4
ZnO	10	15	10	10-17
NaOH tổng	80	150	100	90-120
SnCl ₄	1	-	-	-
Polyetylenpolyamin	-	3	-	-
Trilon B	-	10	-	-
Fufurol	-	1 ml/l	-	-
Polyetylenimin	-	-	1	-
Chất bóng NBZ-O	-	-	-	4-6 ml/l
Chất bóng NBZ-K	-	-	-	4-6 ml/l
$D_c, \text{ A/dm}^2$	đến 1,2	0,5-3	1-5	1-4
$D_a, \text{ A/dm}^2$	đến 1,5	1-3	6-7	1-2
Nhiệt độ, °C	50	18-25	50	20-30
Hiệu suất dòng điện, %	-	80-83	-	-

Dung dịch 4 cho lớp mạ bóng. Chất bóng NBZ-O chỉ dùng khi pha mới dung dịch. Chất bóng NBZ-K được bổ sung mỗi khi sản phẩm mạ kém bóng. Khi mạ quay dùng mật độ dòng điện $D_c = 0,5 - 1,5 \text{ A/dm}^2$.

Pha chế dung dịch: Hòa tan NaOH vào nước, đun nóng đến $90-100^\circ\text{C}$. Sau đó cho ZnO hay Zn(OH)_2 mới điều chế vào. Khuấy cho tan hết. Thêm nước đến thể tích tính toán. Lọc dung dịch vào bể bằng vật liệu chịu kiềm. Thêm các cấu tử còn lại. Thiếc cho vào bể dưới dạng Na_2SnO_3 , được điều chế từ SnCl_2 : để oxy hóa Sn^{2+} thành Sn^{4+} phải dùng H_2O_2 với tỷ lệ là 2ml H_2O_2 cho 1 g Na_2SnO_3 . Xử lý dung dịch bằng dòng điện cho đến khi được lớp mạ sáng trên catot.

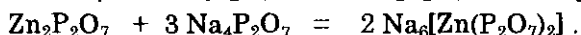
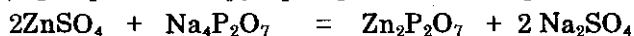
Bảo dưỡng dung dịch : Dung dịch thiếu Sn^{4+} lớp mạ sẽ không sáng và sinh cây. Nếu dung dịch còn Sn^{2+} , lớp mạ sẽ bị đen, xù; lúc đó phải cho thêm H_2O_2 vào dung dịch. Nhưng thừa H_2O_2 hay chất oxy hóa nào khác sẽ không cho lớp mạ trên toàn bộ bề mặt catot; lúc đó phải xử lý dung dịch bằng dòng điện cho hết chất oxy hóa, nhưng nếu lẫn HNO_3 hay muối nitrat thì phải thay

môi dung dịch. Tạp chất mangan và crom cũng rất có hại cho dung dịch. Khi lớp mạ gai, nhám phải lọc sạch dung dịch cho hết các mùn cặn và tạp chất không tan, đồng thời phải bao anot lại.

7.6. MẠ KẼM TỪ DUNG DỊCH PYROPHOTPHAT

Cấu tử chính của dung dịch là phức chất được tạo thành khi cho kẽm sunfat tác dụng với natri hay kali pyrophotphat. Dung dịch cho phân cực catot lớn, độ dẫn điện cao nên khả năng phân bố tốt, mạ được cho các vật có hình thù phức tạp.

Khi các cấu tử ban đầu tác dụng với nhau cho ra pyrophotphat kết tủa, sau đó nó tác dụng tiếp với natri pyrophotphat dư thành phức kẽm tan :



Bảng 7.6. Một số dung dịch mạ kẽm pyrophotphat

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số			
	1	2	3	4
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50-60	60-70	35-40	90-100
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	300-330	140-150	300-350
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	180-200	-	-	-
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	16-20	45-55	-	-
Na_2HPO_4	-	-	50	-
NH_4Cl	3-5	-	-	50-60
Dextrin	3-5	-	10	1,3-3,0
Axit sunfanilic	-	0,1-0,5	-	-
$D_c, \text{A/dm}^2$	1-2	2-5	0,3-1,0	0,8-1,2
$D_a, \text{A/dm}^2$	-	0,5-1,0	-	-
Nhiệt độ, °C	50-55	20-30	15-30	18-25
pH	8,0-8,3	8,5-9,0	11,2-11,6	7,5-8,5
Hiệu suất dòng điện %	75-95	83-92	95	85-95

Mật độ dòng điện tỷ lệ thuận với nồng độ kẽm và nhiệt độ dung dịch. Thường dung dịch làm việc ở nhiệt độ khoảng 50 °C nhưng khi có chất hoạt động bề mặt chỉ nên dùng nhiệt độ 30-35 °C.

Anot kẽm có xu hướng dễ bị thụ động, nhất là làm việc ở nhiệt độ thấp. Chất chống thụ động anot thường dùng là natri kali tacrat, amon clorua, amon xitrat. Diện tích anot khi đã dùng chất chống thụ động vẫn phải lớn gấp 2-3 lần diện tích catot.

Một số dung dịch mạ kẽm pyrophotphat được giới thiệu trong bảng 7.6. Dung dịch 1 dùng để mạ mờ, nhưng có thể cho lớp mạ bóng nếu thêm 1-3 ml/l fufurol và giảm nhiệt độ xuống 30 - 35 °C. Dung dịch 2 mạ bóng. Dung dịch 3 để mạ tĩnh hoặc mạ quay. Dung dịch 4 nếu khuấy và tăng nhiệt độ đến 45-50 °C có thể tăng mật độ dòng điện lên đến 5,5 A/dm², nhưng nhất thiết không thể thay K₄P₂O₇ (có độ hòa tan lớn, cho phép nâng cao nồng độ kẽm lên) bằng Na₄P₂O₇ được.

Pha chế dung dịch: Hòa tan natri hay kali pyrophotphat bằng nước 70-80 °C. Hòa tan riêng kẽm sunfat cũng bằng nước nóng. Đổ từ từ hai dung dịch trên vào nhau, thoát tiền sinh kết tủa của kẽm pyrophotphat, khuấy dung dịch cho đến khi tan hết, tức là làm cho kẽm pyrophotphat tác dụng với lượng dư của natri (hay kali) pyrophotphat thành phức tan. Đợi dung dịch nguội đến nhiệt độ phòng, gạn lọc dung dịch vào bể và loại bỏ cặn (là K₂SO₄ hoặc Na₂SO₄ kết tinh). Hòa tan riêng các cấu tử còn lại và lọc vào bể. Thêm nước đến thể tích cần thiết. Điều chỉnh pH rồi sản xuất ngay, không cần mạ xử lý.

Trong khi mạ nếu cường độ dòng điện giảm liên tục, đó là do anot bị thụ động. Còn nếu khí thoát ra mạnh, hiệu suất dòng điện giảm phải điều chỉnh lại thành phần dung dịch như ban đầu. Khi mật độ dòng điện hơi lớn đã làm lớp mạ bị cháy là do nhiệt độ dung dịch thấp và khuấy quá yếu. pH dung dịch quá cao mùi khai amoniac thoát ra từ bể sẽ rất mạnh.

7.7. HOÀN THIỆN LỚP MẠ KẼM

Kẽm rất hoạt động nên lớp mạ kẽm dễ bị các tác nhân hoạt tính trong không khí xâm thực làm cho bề mặt bị ăn mòn, lõm dóm trắng, giảm giá trị sản phẩm mạ. Để khắc phục hiện tượng này sau khi mạ kẽm thường phải gia công tiếp để hoàn thiện nó (lớp mạ cadimi cũng vậy). Có những cách hoàn thiện lớp mạ kẽm như sau.

7.7.1. Cromat hóa

Sau khi mạ kẽm đem nhúng rất nhanh vào dung dịch oxy hóa là natri cromat hay natri bicromat để tạo ra *màng thụ động* trên mặt lớp mạ. Màng gồm hỗn hợp các chất có màu khác nhau là các oxyt của kẽm, crom, các hydroxyt của kẽm, crom, các muối và phức chất của chúng nên có màu ngũ sắc từ sáng xanh rực rỡ đến ánh nâu hồng hay không màu, tùy thuộc vào thành phần và chế độ cromat hóa, tức là phụ thuộc vào tỷ lệ các hợp chất nói trên có mặt trong màng. Lớp mạ càng mịn càng dễ cho màng thụ động tốt. Chiều dày màng từ 0,25 đến 0,5 μm; lúc còn ướt màng rất mềm yếu, dễ cọ tuột mất, sau khi sấy hoặc phơi khô ở nhiệt độ dưới 60 °C màng sẽ đánh lại, bám

73

1/ Màu loang lổ, lõm dóm nhất là trong khe, lỗ, hốc, ... do dung dịch bị pha loãng toàn bộ hay cục bộ. Cần bổ sung hóa chất; khuấy, lắc trong khi thụ động;

2/ Nhúng 15 s vẫn không có màu của màng thụ động. Do thiếu axit;

75

rất chắc với lớp mạ và có tác dụng bảo vệ chống ăn mòn, nhưng kém bền cơ học. Sấy trên 60 °C màng sẽ mất nước kết tinh, gây nứt nẻ, chống ăn mòn kém. Để màng thụ động thêm sáng đẹp nên hoạt hóa trước lớp mạ bằng 1 trong các dung dịch sau :

1/ HNO_3 10-30 g/l, nhiệt độ thường, thời gian 5 - 15 s ;

2/ CrO_3 100-150 g/l, HNO_3 50-70 g/l, H_2SO_4 8-10 g/l, nhiệt độ thường, thời gian 2 - 5 s.

Sau khi rửa sạch, cromat hóa bằng một trong các dung dịch kê ở bảng 7.7. Cuối cùng nên rửa bằng nước nóng và thổi khô bằng không khí nóng ($<70^\circ\text{C}$). Dung dịch 1 để thụ động cho lớp mạ kẽm từ dung dịch xyanua. Dung dịch 2 thụ động cho lớp mạ từ dung dịch axit. Dung dịch 3 cho màng thụ động bền cơ và nhiệt. Dung dịch 4 cho màng thụ động bền ăn mòn cao. Dung dịch 5 thụ động cho lớp mạ kẽm đã qua khử gion hydro. Có thể thay bicromat bằng 15 - 25 g/l CrO_3 nhưng phải giảm HNO_3 đến 2-5 ml/l. Dung dịch 6 thụ động đồng thời tẩy sáng nên không cần tẩy sáng trước, dùng để thụ động cho vật mạ trên khung treo và trong thùng quay. Dung dịch 7 cho màng thụ động sáng, sau khi thụ động trong dung dịch này, rửa trong dòng nước lạnh, nhúng vào dung dịch Na_3PO_4 1-2 phút ở nhiệt độ thường.

Bảng 7.7. Các dung dịch cromat hóa lớp mạ kẽm

Thành phần (g/l) và chế độ làm việc	Dung dịch số						
	1	2	3	4	5	6	7
CrO_3	-	100-150	8-25	10	-	-	-
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	200	-	-	-	15-25	25-35	225-275
H_2SO_4 (1,84) ml/l	10	3-7	-	0,5	-	-	4-5
HNO_3 (1,41) ml/l	-	0,75-1,0	1,5-3	-	10-20	3-5	70-77
Axit formic HCOOH	-	-	-	24	-	-	-
Na_2SO_4 khan	-	-	6-10	-	10-20	9-15	4-6
Nhiệt độ, °C	18-25	18-25	18-25	15-20	15-25	15-25	15-25
Thời gian, s	3-10	8-15	3-5	5-10	15-60	30-60	10-30

Muốn được lớp mạ kẽm bóng sáng rực rỡ hãy tẩy bóng hóa học chúng trong dung dịch gồm CrO_3 150-250 g/l + HNO_3 (1,14) 100-150 g/l + H_2SO_4 (1,84) 20-40 g/l ; nhiệt độ phòng, thời gian 2-3 s, sau đó nhanh chóng rửa sạch, cẩn thận.

Để làm mất màu ngũ sắc của lớp thụ động mà bề mặt vẫn trắng, bóng, sau khi thụ động xong, rửa sạch rồi nhúng vào một trong các dung dịch sau :

1/ NaOH 60- 80g/l + Na_2CO_3 30-40 g/l trong 3- 5 s ở nhiệt độ thường:

2/ NaOH 22g/l hay Na_2CO_3 15-22 g/l trong 10-15 s ở nhiệt độ thường;

3/ CrO_3 150 g/l trong 10-15 s ở nhiệt độ thường.

Sau đó phải rửa kỹ bằng nước nóng rồi nước lạnh, thổi khô bằng khí nóng để tránh gây ố, xỉn, gỉ và hư hỏng về sau, nhất là khi dùng hai loại dung dịch đầu.

Cũng có thể cromat hóa bằng phương pháp anot hóa để có màu vàng chanh trong dung dịch gồm :

Na_2CrO_4	70-80 g/l
NaNO_3	20-30 g/l
pH (điều chỉnh bằng xút)	9
Nhiệt độ	20-15 °C
Thời gian	20 ph
D_a	0,5 A/dm ²

Các dung dịch cromat hóa ngày nay thường được pha chế từ các chế phẩm tổng hợp có bán sẵn trên thị trường vừa đơn giản, tiện lợi vừa cho sản phẩm chất lượng cao, màu sắc đa dạng; Ví dụ như Liconda , Udychro, TZC,... xem bảng 7.8 .

Bảng 7.8. *Cromat hóa bằng các chế phẩm tổng hợp*

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ thụ động	Dung dịch số				
	1	2	3	4	5
Liconda 1	70-80	-	-	-	-
Liconda 21	-	40-50	-	-	-
Udychro 754	-	-	7,5	-	-
Udychro 779	-	-	-	3-4	-
Udychro 775 và 776	-	-	-	-	10%+10%
HNO_3 đến pH	-	2 g/l	1,2-1,8	1,4-1,7	(thể tích)
H_2SO_4 đến pH	1,6-1,8	1,5-1,8g/l	-	-	1,3
Nhiệt độ °C	15-20	15-35	21-32	18-25	18-30
Thời gian , s	20-40	15-120	5-30	15-30	30-150
Màu sắc màng	ngũ sắc	không màu, sáng xanh	vàng	sáng xanh như crom	đen bóng

Các hiện tượng hư hỏng hay gặp khi thụ động như sau :

1/ Màu loang lổ, lốm đốm nhất là trong khe, lỗ, hốc ,... do dung dịch bị pha loãng toàn bộ hay cục bộ. Cần bổ sung hóa chất ; khuấy, lắc trong khi thụ động;

2/ Nhúng 15 s vẫn không có màu của màng thụ động. Do thiếu axit;

3/ Màng thụ động màu nâu, dễ tuột khỏi kẽm. Do thiếu axit hoặc nhúng quá lâu;

4/ Màng thụ động màu xanh dương. Do không khuấy dung dịch khi thụ động hoặc thiếu bicromat hay chất oxy hóa;

5/ Lớp kẽm bị ăn mòn quá mạnh. Do thừa nhiều axit;

6/ Nhiều chỗ không có màng thụ động. Do bề mặt kẽm bẩn, chưa được hoạt hóa trước khi thụ động hoặc dung dịch thiếu axit;

7/ Màng lấm tấm đen. Do lớp kẽm quá mỏng hoặc dung dịch mạ kẽm lẫn nhiều tạp chất kim loại, nhất là đồng.

Để kiểm tra nhanh chất lượng màng, dùng dung dịch chì axetat 50 g/l nhỏ một giọt lên vật mạ đã thụ động và sấy khô, sau 5 s dùng giấy thấm hút khô, nếu xuất hiện chấm đen (do Pb^{2+} bị Zn đẩy ra khỏi muối) tại đó là màng không có hoặc không đạt yêu cầu.

7.7.2. Sơn lên lớp mạ kẽm

Kẽm (và cadimi) bảo vệ tốt kim loại đen trong không khí sạch, nhưng trong các hộp máy kín, buồng kín,... có mặt các hơi chất hữu cơ (không thoát ra được) sẽ làm hỏng màng thụ động và kẽm (hay cadimi) bị ăn mòn rất nhanh, vì vậy nhiều khi cần phải sơn vecni hay sơn màu lên lớp mạ kẽm (hay lớp mạ cadimi). Sơn vecni (trong suốt, không màu) thường bám tốt lên các lớp mạ này, nhưng sơn màu, sơn men, sơn dầu lại không như vậy. Muốn các loại sơn này bám tốt cần phải photphat hóa (xem mục 7.7.5 và mục 19.3) hay cromat hóa trước bề mặt kẽm (hay cadimi). Có thể tiến hành cromat hóa như đã trình bày ở mục 7.7.1 hoặc trong dung dịch CrO_3 30-50 g/l trong 1-2 phút ở nhiệt độ thường hay trong dung dịch CrO_3 50 g/l + H_2SO_4 5 g/l trong 5-10 s ở nhiệt độ thường.

7.7.3. Nhuộm màu lớp mạ kẽm

Có nhiều cách nhuộm màu cho lớp mạ kẽm (và cadimi) :

- Cromat hóa hay photphat hóa cũng là một cách nhuộm màu cho chúng.
- Nhuộm các màu từ vàng sang lục đến đen trong dung dịch cromat hóa có cho thêm muối kali của iodat, bromua, tiocyanat, tiosunfat hay axit sunfonic;
- Nhuộm các màu trên cho cadimi trong dung dịch axit cromic hay bicromat có chứa kẽm clorua;
- Nhuộm màu xanh, màu đỏ và các màu khác như sau : đầu tiên xử lý lớp mạ trong dung dịch axit cromic hay bicromat có chứa axit formic, sau khi rửa sạch nhúng vào dung dịch thuốc nhuộm (tan trong nước) có màu tương ứng;
- Nhuộm màu xanh nhạt trong dung dịch $CuSO_4 + HCl$;

- Nhuộm màu vàng nâu sẫm trong dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 8g/l + HNO_3 4 g/l ở 60-70 °C trong vài ba giây đến 8 ph. Trước khi nhuộm vật phải khô, sau khi nhuộm rửa sạch, sấy khô;
- Nhuộm màu xám sáng trong dung dịch $SbCl_3$ 10g/l + HCl 20%, sau đó rửa, lau chùi bằng đá bọt ướt, rửa, sấy khô;
- Nhuộm màu đen cho kẽm và lớp mạ kẽm bằng cách nhúng chúng vào dung dịch chứa 60 g/l NH_4Cl và 60 g/l $NiSO_4(NH_4)_2SO_4$ trong 30-60 ph. Sau khi nhuộm thấm khô bằng mặt cưa, rửa và sấy khô;
- Nhuộm màu đen trong hỗn hợp dung dịch gồm hai chế phẩm mới Udychro 775 và Udychro 776 của hãng Enthone Omi, Singapor (bảng 7.8), hoặc dùng chế phẩm TZC black của hãng Okuno, Nhật Bản, ...

7.7.4. Oxy hóa lớp mạ kẽm

Oxy hóa kẽm và lớp mạ kẽm bằng phương pháp hóa học cho màu đen để tăng tính trang sức và bảo vệ cho sản phẩm từ dung dịch :

$KClO_3$	20 g/l
$CuSO_4.5H_2O$	200 g/l
Nhiệt độ	phòng
Thời gian	2-5 ph

Oxy hóa điện hóa cho kẽm có thể tiến hành trong các dung dịch sau:

	Dung dịch 1	Dung dịch 2	Dung dịch 3
NaOH, g/l	20	-	100-110
$K_2Cr_2O_7$, g/l	-	60	10-15
D_a , A/dm ²	6-12	0,5	3-10
Nhiệt độ, °C	40-45	15-30	15-30

Dung dịch 1 cho màng màu đen. Dung dịch 2 cho màng màu đen ánh lục. Hợp kim kẽm với nhôm và đồng khi oxy hóa trong dung dịch 1 phải kéo dài thời gian đến 40-60 ph. Catot bằng chì hay thép.

7.7.5. Photphat hóa lớp mạ kẽm

Thường photphat hóa lớp mạ kẽm để tăng độ gắn bám sơn, dùng cho trường hợp ăn mòn mạnh. Bản chất của photphat hóa là để cho lớp mạ kẽm tác dụng với các muối photphat axit của mangan và sắt tạo thành màng bền chắc có màu xám đen. Có thể pha chế dung dịch photphat hóa từ một chế phẩm của nhà sản xuất nào đó và tiến hành theo hướng dẫn của họ hoặc dùng dung dịch sau đây sẽ được màng dày 5-9 μm :

ZnO	20-35 g/l
H ₃ PO ₄	20-30 g/l
NaNO ₂	1,5-2 g/l
Nhiệt độ	15-30 °C
Thời gian	20-40 ph

7.7.5. Khử giòn hydro

Các vật bằng thép cacbon khi mạ kẽm sẽ bị thấm hydro và trở nên cứng, giòn, dễ gãy, dễ bong mạ,... rất nguy hại đối với vật mạ là nhíp, lò xo, ... Hiện tượng giòn hydro càng trầm trọng khi mạ trong các dung dịch có hiệu suất dòng điện thấp (như xyanua chẳng hạn). Để khử giòn hydro, sau khi mạ kẽm phải gia công nhiệt bằng cách tăng nhiệt độ vật mạ lên từ từ theo chế độ như sau :

- Đối với vật bằng thép có độ bền kéo 900-1400 MPa hay thép biến dạng,... cần ủ ở 180-200 °C trong 2-3 h;
- Đối với thép đã thấm than sau khi mạ kẽm cần ủ ở 140-160 °C trong 3 -4 h;
- Đối với vật có mối hàn (bằng kim loại có nhiệt độ nóng chảy cao hơn nhiệt độ ủ) thì khi ủ cần nâng nhiệt độ lên từ từ và không để lâu quá 3 h.

7.8. BÓC LỚP MẠ KẼM HỎNG

Lớp mạ kẽm trên nền thép bị hỏng có thể hòa tan trong HCl 5-10% có cho thêm Sb³⁺ vào để hạn chế nền thép bị ăn mòn.

Hòa tan lớp mạ kẽm hỏng trong NaOH 10-15% nền thép không bị ăn mòn.

Hòa tan hóa học lớp mạ kẽm trên nền thép bị hỏng bằng chế phẩm mới Udystrip 402 được giới thiệu ở mục 11.5.

Chương 8

MẠ CADIMI

Cadimi (Cd) là kim loại màu trắng bạc có ánh xanh, dẻo hơn kẽm, chịu cán kéo, ép dập, nong, rèn,... rất tốt. Lớp mạ Cd gắn bám tốt với nền kim loại, chịu mài mòn tốt. Cd có trọng lượng nguyên tử 112,41, hóa trị 2 trong tất cả các hợp chất của nó, đương lượng điện hóa của Cd^{2+} 2,214 g/Ah, trọng lượng riêng $\gamma = 8,6$, nhiệt độ nóng chảy 321°C . Độ cứng của lớp mạ Cd là 0,6 - 1,5 GPa. Điện trở riêng $0,076 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$. Điện thế tiêu chuẩn -0,403V, gần với điện thế tiêu chuẩn của Fe (-0,440V), nên tính chất bảo vệ của Cd thay đổi theo điều kiện cụ thể của môi trường. Như ở điều kiện bình thường Cd là lớp mạ catot đối với sắt thép, tức là chỉ bảo vệ được khi lớp mạ kín, trong khi đó ở môi trường nước biển, có mặt các ion Cl^- và SO_4^{2-} , điện thế Cd trở nên âm hơn, do đó Cd lại biến thành lớp mạ anot, bảo vệ điện hóa đối với sắt thép. Chính vì vậy mà Cd bảo vệ các công trình trong nước biển, vùng khí hậu biển hay nơi có muối tốt hơn kẽm.

Trong không khí khô ráo, Cd giữ được vẻ sáng, đẹp khá lâu; nhưng trong không khí ẩm chúng mau chóng bị mờ đi một ít do tạo thành lớp oxyt mỏng trên mặt, lớp này giữ cho Cd không bị tiếp tục oxy hóa nên vẫn còn giữ được vẻ đẹp của lớp mạ khá lâu, về mặt này nó hơn hẳn lớp mạ kẽm.

Trong vùng công nghiệp, không khí có chứa sunfua nên Cd bị phủ một lớp cadimi sunfua dễ tan trong nước, bị nước mưa rửa trôi và tiếp tục bị ăn mòn. Cho nên trong vùng công nghiệp Cd lại bị phá hủy nhanh hơn kẽm từ 1,5 đến 2 lần. Cũng không nên để lớp mạ Cd tiếp xúc với nhiên liệu, dầu mỡ tổng hợp, chất dẻo và chất hữu cơ đã lão hóa,... vì chúng sẽ tiết ra các chất xâm thực làm hư hỏng lớp mạ Cd.

Trong các axit vô cơ, Cd hòa tan chậm hơn so với Zn. Cd hòa tan mạnh nhất trong HNO_3 , và không tan trong kiềm như Zn.

Sản phẩm ăn mòn Cd và hơi của nó độc với cơ thể con người nên không được dùng Cd để chống ăn mòn cho các dụng cụ nhà bếp, các dụng cụ đựng đồ uống,... Khi đúc anot Cd phải tiến hành nơi thoáng gió và không được đun quá 400°C . Khi pha chế dung dịch mạ Cd phải tuân thủ các quy định về an toàn và bảo hộ lao động.

Giá Cd rất đắt, nên nó được dùng rất hạn chế. Chỉ những máy móc, thiết bị đắt tiền của ngành hàng hải, cảng biển, đảo nổi,... luôn làm việc trong

điều kiện hơi và nước mặn, hay các vật bằng thép lò xo có độ bền cao, làm việc không quá 250 °C ở vùng nhiệt đới biển, hoặc các tiếp điểm của thiết bị điện (vì Cd dễ hàn và điện trở tiếp xúc bé) ,... mới mạ cadimi. Ngoài ra những trường hợp sau đây cũng có thể mạ Cd : các ren ghép cần nối thật khít, làm việc dưới 250 °C; chống ăn mòn điện hóa cho các mặt tiếp xúc giữa đồng với nhôm hay với thép. Có thể mạ Cd lên thép, đồng, nhôm và các hợp kim của chúng.

Để nâng cao tính bảo vệ cho lớp mạ Cd có thể cromat hóa chúng như đã làm với lớp mạ kẽm, lúc đó màu sắc, hình thức sẽ đẹp thêm lên (nhưng không nên dùng cho các tiếp điểm). Lớp mạ Cd cũng có thể đem photphat hóa, sơn, phủ men ,... như lớp mạ kẽm. Khi mạ cadimi xong vật mạ cũng bị giòn hydro, và cũng có thể khử giòn hydro bằng cách ủ nhiệt ở 180 - 200 °C, riêng đối với bề mặt đã thấm than cần hạ thấp đến 140 -160 °C.

Chiều dày lớp mạ Cd thường từ 12 đến 18 μm , trường hợp cần thiết lắm có thể đến 30 hay 40 μm .

Cũng như mạ kẽm, cadimi được mạ từ các dung dịch đơn : sunfat, floborat ,... hoặc từ các dung dịch phức : xyanua, amoniacat, pyrophotphat ,... Các dung dịch đơn được dùng nhiều trong công nghiệp để mạ cho các vật có hình dạng đơn giản, cho hiệu suất dòng điện cao (~100%), nhưng lớp mạ thô, phải dùng các chất hoạt động bề mặt để cải thiện nó. Dung dịch phức xyanua thông dụng nhất, cho lớp mạ mịn, mạ được cho các vật có hình dạng phức tạp, nhưng hiệu suất dòng điện thấp, độc hại. Những dung dịch phức khác có thể thay thế cho dung dịch xyanua độc hại, nhưng vẫn gây ô nhiễm nước thải, rất khó khắc phục.

8.1. MẠ CADIMI TỪ DUNG DỊCH SUNFAT

Chỉ mạ cho các vật có hình dạng đơn giản, cho tốc độ mạ cao, hiệu suất dòng điện lớn, ít bị giòn hydro.

Chiều dày lớp mạ δ tính theo công thức (6.4) hay công thức gần đúng sau :

$$\delta = 25 H.t.D_c, \quad \mu\text{m}, \quad (8.1)$$

trong đó H - hiệu suất dòng điện (thường từ 0,96 -0,98), %;

t - thời gian mạ, h;

D_c - mật độ dòng điện catot, A/dm².

Cấu tử chính của dung dịch này là cadimi sunfat. Độ hòa tan của nó ở nhiệt độ thường là 430 g/l. Nồng độ của nó trong các dung dịch mạ có thể dao động từ 40 đến 400g/l. Dung dịch đặc cho phép mạ ở mật độ dòng điện cao và

chủ yếu là để mạ dây trong các thiết bị mạ liên tục. Bình thường chỉ mạ trong các dung dịch loãng (40-60g/l) .

Chất hoạt động bề mặt làm cho lớp mạ mịn, tăng phân cực catot. Chất hoạt động bề mặt thường dùng là keo da, gelatin, DSU, DS-10 ,...

Nhôm sunfat và amon sunfat làm tăng độ dẫn điện cho dung dịch. Chúng cùng với axit boric có tác dụng đệm, giữ cho pH dung dịch ổn định trong khoảng 2 - 5,5. Khi pH cao quá, cadimi hydroxyt khó tan sinh ra tại vùng sát catot, rồi lẫn vào lớp mạ, làm lớp mạ nhám, xỉn, mờ. Khi pH thấp quá, khí hydro thoát ra mạnh và hiệu suất dòng điện giảm. Muốn tăng mật độ dòng điện mạ phải đồng thời tăng nhiệt độ và khuấy mạnh dung dịch, nhưng không nên dùng nhiệt độ trên 40 °C vì làm giảm tác dụng của chất hoạt động bề mặt.

Bảng 8.1 trình bày một số dung dịch sunfat mạ cadimi. Dung dịch 1 rất phổ biến trong công nghiệp. Dung dịch 2 để mạ cadimi treo, bóng. Dung dịch 3 dùng để mạ quay bóng. Dung dịch 4 mạ bóng, tốc độ cao. Dung dịch 5 mạ mờ, khá ổn định. Trong tất cả các dung dịch này : tỷ lệ diện tích các cực $S_a / S_c = 2/1$; pH trong khoảng 3 - 5.

Bảng 8.1. *Dung dịch sunfat mạ cadimi*

Thành phần (g/l) và chế độ mạ cadimi	Dung dịch số				
	1	2	3	4	5
CdSO ₄ .8/3 H ₂ O	40-60	-	-	32-64	60-65
CdO	-	15-30	10-12	-	-
H ₂ SO ₄	40-60	38-75	25-30	-	-
(NH ₄) ₂ SO ₄	-	-	-	-	30-35
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18 H ₂ O	-	-	-	50-100	25-30
Gelatin	-	-	-	-	0,5-0,7
Chất bóng DS-10	-	-	-	10	-
Chất bóng DSU	-	-	-	10	-
Chất bóng BK-10, ml/l	-	15-30	10-12	-	-
D_c , A/dm ²	1-3	1-4	0,5-1,5	4-5	0,5-1
Nhiệt độ, °C	15-30	15-25	15-25	18-25	phòng

Pha chế dung dịch : Hòa tan riêng từng cấu tử, lắng, lọc chung vào bể mạ. Thêm nước đến thể tích dự tính. Mạ xử lý để loại tạp chất với $D_c = 0,3 - 0,8$ A/dm² cho đến khi được lớp mạ trắng. Thêm chất hoạt động bề mặt, chất bóng, chỉnh pH và bắt đầu sản xuất.

Các hiện tượng thường gặp trong quá trình mạ :

- Lớp mạ có các vết sáng là do dung dịch lẫn Ni^{2+} , Co^{2+} . Cần mạ xử lý như đã nói trên:

- Lớp mạ xỉn bột đen là do pH dung dịch quá cao. Do dung dịch thiếu chất hoạt động bề mặt hoặc dùng mật độ dòng điện quá lớn. Cũng có thể do dung dịch lẫn nhiều tạp chất, khi đó phải mạ xử lý với $D_c = 0,2-0,5 \text{ A/dm}^2$ cho đến khi bình thường. Tạp chất có hại nhất là Sb, Sn, Ag, Pb, ... trong dung dịch không được phép vượt quá 0,005% ; riêng As không được quá 0,0005%.

8.2. MẠ CADIMI TỪ DUNG DỊCH FLOBORAT

Thành phần dung dịch này gồm có cadimi floborat, axit floboric và chất hoạt động bề mặt. Khả năng phân bố tốt hơn dung dịch sunfat. Cho phép dùng mật độ dòng điện lớn hơn trong dung dịch sunfat. Chất hoạt động bề mặt có tác dụng kim hãm quá trình catot và tạo nên lớp mạ tinh thể nhỏ mịn, sáng. Các chất hoạt động bề mặt hay dùng là DSU và OS-20. Dùng đồng thời nhiều chất hoạt động bề mặt có tác dụng tốt hơn dùng riêng từng chất vì tạo thành màng hấp phụ kín hơn trên catot.

Anot để mạ cadimi từ các dung dịch axit (sunfat và floborat) thường chế tạo từ cadimi điện giải, nguyên chất. Trong mọi dung dịch, anot cadimi đều hòa tan với hiệu suất dòng điện rất cao.

Bảng 8.2 trình bày một số dung dịch floborat mạ cadimi : dung dịch 1 mạ cadimi trong thùng quay, chuông quay. Dung dịch 2 mạ cadimi cho vật bằng thép crom và thép crom-niken. Dung dịch 3 mạ cadimi cho các vật có hình dạng đơn giản, lớp mạ có tinh thể nhỏ mịn, đều (cần mạ xử lý trước với $D_c = 1 \text{ A/dm}^2$ trong 10-13 h). Dung dịch 4 để mạ cadimi cho các vật gá chặt trên khung treo trong các thiết bị mạ chuyển động. Dung dịch 5 từng được sử dụng khá lâu trước đây.

Pha chế dung dịch : Tương tự như pha dung dịch sunfat. Hòa tan riêng từng cấu tử trong nước ấm. Lắng, lọc vào bể mạ. Thêm nước đến mức quy định. Keo, gelatin phải ngâm cho trương 1-2 ngày rồi mới hòa tan bằng nước nóng. Các chất hoạt động bề mặt đều phải hòa tan kỹ trong nước nóng và khi cho vào bể phải khuấy đều. Mạ xử lý bằng catot lượn sóng đồng thời sức mạnh không khí vào dung dịch ít nhất 2-3 h. Điều chỉnh lại pH và bắt đầu khai thác.

Các sự cố và cách khắc phục tương tự như trong dung dịch sunfat.

Bảng 8.2. *Dung dịch floborat mạ cadimi*

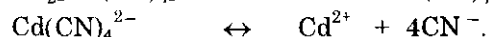
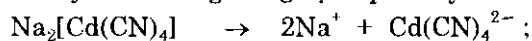
Thành phần (g/l) và chế độ mạ cadimi	Dung dịch số				
	1	2	3	4	5
Cadimi floborat $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$	200-220	143-286	143	145	250
Amon floborat NH_4BF_4	40	-	105	35	90
Amon florua NH_4F	-	20-40	-	-	-
Axit floboric HBF_4	-	chỉnh pH	44	-	-
Axit boric H_3BO_3	20-25	-	-	-	-
Chi acetat (kiềm) $2\text{PbCO}_3\text{Pb}(\text{OH})_2$	-	0,06	-	-	-
Na β -Naphthylaminsunfonat	1	-	-	-	-
Gelatin	-	1	-	1	-
DSU	-	-	2-3	-	-
pH	3,5-4	3-4	-	-	2,5-3
D_c , A/dm ²	đến 6	2,5-5,5	4-5	1-3	3
Nhiệt độ, °C	phòng	phòng	phòng	phòng	phòng

8.3. MẠ CADIMI TỪ DUNG DỊCH XUANUA

Thành phần dung dịch xyanua mạ cadimi gồm các cấu tử: muối phức cadimi xyanua $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, natri xyanua NaCN , xút NaOH , chất phụ gia và chất bóng. Khả năng phân bố rất tốt, mạ cho các vật lõm, lỗ sâu, ren, rãnh, nhiều góc ngách, ... rất thích hợp; cho lớp mạ mịn, gắn chắc với nền.

Chiều dày lớp mạ δ cũng tính theo công thức gần đúng (8.1), nhưng hiệu suất dòng điện H thường là 0,90 - 0,95.

Phức cadimi xyanua trong dung dịch phân ly như sau:



Ion Cd^{2+} phóng điện trên catot thành lớp mạ cùng với hydro thoát ra



Nồng độ cadimi trong dung dịch ảnh hưởng nhiều đến mật độ dòng điện cho phép và hiệu suất dòng điện. Ví dụ, ở 2 A/dm² và nồng độ cadimi là 15 g/l thì hiệu suất dòng điện là 75%, nhưng nếu nồng độ là 30 g/l thì hiệu suất dòng điện sẽ tăng đến 93%. Dung dịch có nồng độ cadimi 30 - 50g/l có thể dùng mật độ dòng điện lên đến 2 A/dm². Nếu dùng mật độ dòng điện cao hơn (cỡ 4 A/dm² chẳng hạn) thì lớp mạ sẽ xấu đi, thậm chí tạo thành bột đen trên vật mạ; khí hydro thoát ra mạnh và hiệu suất dòng điện giảm xuống. Vì vậy trong dung dịch xyanua, nồng độ cadimi có ảnh hưởng quyết định đến hiệu suất dòng điện.

NaCN trong dung dịch tồn tại dưới 2 dạng: dạng liên kết thành phức chất và dạng tự do. Để quá trình mạ được ổn định, trong nhiều dung dịch phải luôn đảm bảo tỷ lệ giữa nồng độ NaCN và nồng độ cadimi bằng $3,75 \pm 0,4$. Có xyanua tự do trong dung dịch sẽ làm tăng khả năng phân bố, cải thiện cấu trúc lớp mạ và cho phép ép dụng mật độ dòng điện cao hơn. Thiếu natri xyanua sẽ làm anot bị thụ động, khi đó chúng bị phủ một lớp màng thụ động khó tan, màu xám sẫm hoặc đen, điện thế tăng lên và có khí thoát ra; chất lượng lớp mạ cũng bị giảm đi do có cadimi hydroxyt lẫn vào. NaCN còn làm tăng độ dẫn điện cho dung dịch nữa.

NaOH trong dung dịch này chủ yếu để tăng độ dẫn điện; khi nồng độ cadimi càng cao thì nồng độ NaOH dùng càng lớn. Nồng độ NaOH thường dùng trong giới hạn từ 15 đến 30 g/l; đặc hơn nữa sẽ làm giảm hiệu suất dòng điện và chất lượng lớp mạ cũng xấu đi.

Trong dung dịch xyanua mạ cadimi cũng thường xuyên tự sinh ra natri cacbonat. NaCO_3 cùng với NaOH có tác dụng làm tăng độ sáng, bóng cho lớp mạ; tuy nhiên khi nồng độ NaCO_3 trên 100 g/l hay NaOH trên 40 g/l lớp mạ chẳng những không còn sáng bóng nữa mà trái lại sẽ bị mờ, xỉn đi.

Bảng 8.3. Dung dịch xyanua mạ cadimi

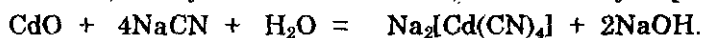
Thành phần (g/l) và chế độ mạ cadimi	Dung dịch số			
	1	2	3	4
Cadimi oxyt CdO	25-40	40-45	165	18-26
Natri xyanua NaCN (tổng)	80-130	90-120	675	80-130
Xút NaOH	20-30	-	-	-
Natri sunfat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	40-60	40-50	-	-
Kẽm sunfat $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,0-1,5	1,0-1,6	-	-
Dextrin	2-5	-	-	-
Dầu thầu dầu sunfo hóa, g/l	-	10-12	-	-
BK-2S, ml/l	-	-	-	18-20
Nhiệt độ, °C	20-30	phòng	phòng	phòng
D_c , A/dm ²				
- mạ quay	0,5-1,0	-	-	0,8-1,2
- mạ tĩnh	1,0-2,0	1,5	-	1-2
Dòng đối chiếu				
- D , A/dm ²	3,5	-	4,3-6,5	-
- $t_c : t_a$, s	5 : 1	-	15 : 2,5	-

Phụ gia Na_2SO_4 làm cho dung dịch ổn định hơn. Muối Ni và Co có tác dụng làm bóng lớp mạ, nếu có mặt cả dầu thầu dầu sunfo hóa nữa thì càng hiệu quả hơn. Các chất tạo keo như hồ vaxelluloza hydroxyethyl thường được dùng làm chất bóng cùng với các hợp chất dị vòng có trọng lượng phân tử lớn

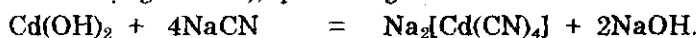
hoặc các aldehyd thơm. Ngày nay trên thị trường có nhiều chất bóng khá tốt như Limeda BK-2S, ...

Bảng 8.3 giới thiệu một số dung dịch xyanua mạ cadimi. Dung dịch 1 dùng rộng rãi trong công nghiệp, có thể mạ quay hay mạ tĩnh, mạ bằng dòng một chiều hay đổi chiều; cho lớp mạ mịn, chất lượng cao. Dung dịch 2 cho lớp mạ khá bóng; có thể tự chế lấy chất bóng. Dung dịch 3 có tốc độ mạ lớn. Dung dịch 4 mạ cadimi bóng cho các vật có hình dạng rất phức tạp. Vật bằng thép chịu lực cao không nên mạ cadimi bóng vì sẽ thấm nhiều hydro hơn, làm giảm nhiều độ bền cơ của chúng xuống. Nếu buộc phải mạ bóng thì phải dùng các hợp chất kali như KCN, KOH và thêm 0,3-0,8 g/l phụ gia kali metatitanat vào dung dịch để chống thấm hydro; mặt khác sau khi mạ phải ủ nhiệt để khử giòn hydro.

Pha chế dung dịch : Hòa tan NaCN trong một lượng nước nóng ít nhất có thể được (chú ý tuân thủ đúng các quy định về bảo hộ lao động khi tiếp xúc với NaCN độc hại). CdO hòa với ít nước thành bột nhão rồi rót vào dung dịch NaCN trên, khuấy cho đến khi tan hết; khi đó sẽ xảy ra phản ứng :



Có thể thay CdO bằng $\text{Cd}(\text{OH})_2$ mới chế (từ cadimi sunfat hay cadimi clorua cho tác dụng với xút), phản ứng sẽ là :



Cả hai cách pha đều sinh ra một lượng xút tương đương, vì vậy khi pha NaOH vào dung dịch phải trừ bớt lượng xút đã có sẵn này đi.

Sau khi đã tan hết, cho thêm NaOH, Na_2SO_4 , NiSO_4 đã hòa tan sẵn vào, khuấy đều. Thêm 0,1-0,5 g/l Na_2S đã hòa tan trước để kết tủa các kim loại tạp chất. Thêm nước đến thể tích đã định. Lắng, lọc vào bể mạ. Mạ xử lý với catot lượn sóng, mật độ dòng điện nhỏ cho đến khi được lớp mạ sáng; thêm chất bóng và bắt đầu khai thác.

Bảo dưỡng dung dịch : Trong quá trình vận hành cần chú ý bổ sung, điều chỉnh để giữ ổn định nồng độ Cd^{2+} và xyanua tự do. Trường hợp thừa Cd^{2+} có thể thay một vài anot cadimi bằng anot thép (trơ) để giảm dần nồng độ của nó xuống.

Các mối hàn của vật mạ, các vật rơi xuống đáy bể không vớt lên, ... là nguồn gốc của các tạp chất có hại đối với dung dịch : Pb, Sn, Sb, Ag. Nồng độ giới hạn cho phép của tạp chất asen As không được lớn hơn 0,005 g/l, các kim loại khác không được lớn hơn 0,05 g/l, của cacbonat phải nhỏ hơn 100 g/l.

Loại bỏ tạp chất bạc (Ag) và thiếc (Sn) bằng cách cho bột hay phoi kẽm vào dung dịch, khuấy, để yên 8 - 16 h sau đó mạ xử lý với $D_c = 0,3-0,5 \text{ A/dm}^2$. Chì được loại bỏ bằng cách dùng Na_2S để kết tủa nó. Chất hữu cơ được loại bỏ bằng cách lọc dung dịch qua than hoạt tính.

Dung dịch lẫn tạp chất hữu cơ ở dạng keo hoặc thiếu kiềm sẽ cho lớp mạ giòn, vì vậy cần mạ xử lý (hay lọc qua than hoạt tính) và thêm kiềm.

Dung dịch thiếu cadimi, thiếu kiềm hoặc dư xyanua sẽ làm giảm hiệu suất dòng điện: mạ lâu và khí thoát ra mạnh. Cần điều chỉnh lại nồng độ cho đúng.

Dung dịch thiếu kiềm, pH thấp, thiếu chất bóng đều làm mờ lớp mạ.

Khi dung dịch thiếu xyanua tự do và kiềm mà dùng mật độ dòng điện anot quá lớn sẽ làm cho nó bị thụ động: anot bị phủ một màng sẫm màu. Lúc đó phải điều chỉnh lại đúng nồng độ và treo thêm anot.

Dung dịch thiếu xyanua hay nhiều cacbonat quá cũng làm anot bị thụ động nhưng phủ lớp kết tủa màu trắng. Khi đó cần bổ sung xyanua hay cho $\text{Ba}(\text{CN})_2$ vào để kết tủa cacbonat rồi lọc sạch dung dịch.

Nếu dung dịch bão hòa cadimi, dư nhiều kiềm và xyanua thì hiệu suất dòng điện cũng giảm. Cần điều chỉnh lại cho đúng nồng độ và phải vớt anot cadimi ra khi nghỉ mạ hay thay bằng một vài anot thép như nói ở trên.

Khi lớp mạ bị gai, nhám phải lọc dung dịch sạch hết các cặn bẩn. Tốt nhất là tổ chức lọc liên tục suốt trong thời gian mạ. Nếu lớp mạ bị phồng, dộp, bong, lỗi là do bề mặt trước khi mạ gia công chưa đạt yêu cầu.

Khi dung dịch tốt mà lớp mạ có các chấm đen hay đục: Đó là do dùng mật độ dòng điện bé quá hay khoảng cách giữa catot và anot gần nhau quá.

8.4. MẠ CADIMI TỪ CÁC DUNG DỊCH KHÁC

8.4.1. Dung dịch amon clorua

Dung dịch này có khả năng phân bố lớn, tuy không bằng dung dịch xyanua nhưng lại không độc. Tất cả các dung dịch amon clorua đều có độ dẫn điện lớn nên mạ quay rất tốt.

Bảng 8.4 giới thiệu một số dung dịch amon clorua mạ cadimi.

Dung dịch 1 đơn giản, mật độ dòng điện anot có thể lên đến 6 A/dm^2 , hiệu suất dòng điện gần 100%; được dùng để mạ tĩnh và mạ treo. Dung dịch 2 nếu pH cao trên 6 thì cho tĩnh thể thô, khả năng phân bố giảm rất nhiều và trở nên xấp xỉ với dung dịch sunfat không phụ gia. Dung dịch 3 cho khả năng phân bố cao, tĩnh thể mịn, sáng. Dung dịch này làm việc ổn định, có thể mạ tĩnh và mạ quay. Trong dung dịch này ngoài phức amon còn có phức urotropin với cadimi, nhờ đó mà dung dịch có thêm nhiều ưu điểm. Dung dịch 4 dùng CdCl_2 thay cho CdO để pha chế được dễ dàng hơn.

Bảng 8.4. Dung dịch amon clorua mạ cadimi

Thành phần (g/l) và chế độ mạ cadimi	Dung dịch số			
	1	2	3	4
CdO	40	30-40	-	-
CdSO ₄ .8/3 H ₂ O	-	-	40-60	-
CdCl ₂ .2 H ₂ O	-	-	-	40-50
(NH ₄) ₂ SO ₄	250	250-300	240-260	-
NH ₄ Cl	-	-	-	30-40
H ₃ BO ₃	-	20-30	-	-
Dextrin	3	-	-	-
Tioure	3	-	-	7-10
Gelatin	-	2	-	1-2
Urotropin	-	-	15-20	-
Chất phân tán NF, ml/l	0	-	50-100	-
Chất nhũ hóa OS-20	0	-	0,7-1,2	-
pH	6,3-8,0	5-6,8	4-6	4-4,5
D _c , A/dm ²	1,5-2	0,7-1	0,8-1,2	0,8-1,2
Nhiệt độ, °C	20-40	phòng	25-30	20-40

Pha chế dung dịch : Dung dịch amon-urotropin pha chế như sau. Hòa tan riêng CdSO₄.8/3 H₂O và (NH₄)₂SO₄ vào nước ấm. Lắng gạn vào bể mạ. Chất phân tán NF, urotropin và chất nhũ hóa OS-20 hòa tan kỹ với nước ấm, có thể thêm dung dịch vừa pha vào để làm tan hết các cục bị vón. Lắng gạn vào bể mạ. Thêm nước đến thể tích quy định. Dùng H₂SO₄ chỉnh pH đến 4,0-5,5 rồi mạ xử lý với D_c= 0,25-0,50 A/dm² cho đến khi đạt 0,5 - 1,0 Ah/lít. Các dung dịch có dùng (NH₄)₂SO₄ cũng pha chế tương tự như vậy.

Dung dịch dùng NH₄Cl làm chất tạo phức pha chế như sau. Đầu tiên chế CdCl₂ trong bể bằng nhựa : để có 100 lít dung dịch cần 5 lít HCl (1,19) pha với 35 lít nước rồi cho 2,8 kg CdO vào và khuấy cho tan hết, trung hòa HCl dư bằng NH₄OH 25% đến pH 4 - 4,5. Thêm NH₄Cl vào và khuấy cho tan, thêm nước đến thể tích quy định. Lắng, lọc vào bể mạ. Thêm tioure, keo ,... đã hòa tan trước vào bể. Mạ xử lý như đã nói đối với các dung dịch trên.

8.4.2. Dung dịch phức amin

Ligan tạo phức với Cd là polyetylen- polyamin , trilon B (natri etylendiamin tetraaxetat) ,... Cd tồn tại trong các cation phức rất phức tạp. Các dung dịch này cho khả năng phân bố tốt, lớp mạ mịn, vật mạ ít bị giòn hydro. Nhưng amin cũng độc và xử lý nước thải nhiễm amin tương đối khó nên cần cân nhắc kỹ trước khi quyết định sử dụng chúng. Tuy nhiên trong số đó

dung dịch trilon B là ít độc hại nhất. Thành phần dung dịch và chế độ làm việc của các dung dịch này như sau :

CdSO ₄ .8/3 H ₂ O, g/l	100	40
Polyetylenpolyamin, ml/l	130	-
Trilon B, g/l	-	75
(NH ₄) ₂ SO ₄ , g/l	300	-
Na ₂ SO ₄ .10 H ₂ O, g/l	-	75
NiSO ₄ .7 H ₂ O, g/l	-	1
pH	8	12-13
D _c , A/dm ²	0,5	< 3
Nhiệt độ, °C	25	phòng
Hiệu suất dòng điện, %	~100	-

Giá trị pH của các dung dịch này có ảnh hưởng rất mạnh : khi pH bằng 3 chỉ có hydro thoát ra trên catot, khi pH 3 - 4 khả năng phân bố rất thấp, lớp mạ thô. Vì vậy tùy loại dung dịch mà dùng pH trung tính hay kiềm.

Hiệu suất dòng điện anot thường cao hơn hiệu suất dòng điện catot một ít, cho nên sau một thời gian làm việc, nồng độ Cd²⁺ tăng lên quá quy định, khi đó phải điều chỉnh lại hoặc thay một vài anot cadimi bằng anot grafit.

Pha chế dung dịch phức trilon B : Rót dung dịch NaOH đặc vào dung dịch cadimi sunfat, khuấy, thu được kết tủa Cd(OH)₂. Hòa tan kết tủa này bằng dung dịch trilon B 20%. Dung dịch thu được có pH 12 - 13 do NaOH được sinh ra khi hòa tan Cd(OH)₂ trong trilon B. Tiếp tục công việc còn lại như khi pha chế các dung dịch nói trên.

8.4.3. Dung dịch pyrophotphat

Dung dịch này có khả năng phân bố tương đối cao, không độc, khi cho thêm trilon B vào dung dịch sẽ cho lớp mạ tốt hơn. Thành phần dung dịch và chế độ mạ như sau :

CdSO ₄ .8/3 H ₂ O	18 - 20 g/l
K ₄ P ₂ O ₇ . 3 H ₂ O	120 - 200 g/l
Trilon B	35 - 38 g/l
D _c	< 2 A/dm ²
D _a	< 0,4 A/dm ²
Nhiệt độ	50 °C

Pha chế dung dịch : Hòa tan trilon B vào nước nóng. Hòa tan riêng cadimi sunfat rồi trộn chung với dung dịch trilon B. Hòa tan K₄P₂O₇ trong nước ấm rồi vừa rót hỗn hợp trên vào vừa khuấy đều. Khi rót có thể sẽ sinh ra

kết tủa $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$, chất này tan trong $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ dư, nếu khuấy mạnh. Thêm nước đến thể tích đã định, điều chỉnh pH, mạ xử lý.

8.5. HOÀN THIÊN LỚP MẠ CADIMI

8.5.1. Cromat hóa

Để nâng cao độ bền chống ăn mòn và để cho lớp mạ thêm đẹp sau khi mạ cadimi xong cần cromat hóa chúng như đối với lớp mạ kẽm vậy. Trước khi cromat hóa cần tẩy sáng chúng trong dung dịch HNO_3 1-3% hoặc trong dung dịch gồm 150-160 g/l CrO_3 và 8 - 10g/l H_2SO_4 . Tẩy sáng tiến hành ở nhiệt độ phòng trong 2 - 3 s.

Bảng 8.5. *Các dung dịch cromat hóa lớp mạ cadimi*

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ làm việc	Dung dịch số				
	1	2	3	4	5
CrO_3	100-150	17	-	-	28-34
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	-	-	50-100	-	-
H_2SO_4	2-4	-	2	-	-
HNO_3	-	2,8	-	-	-
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	-	14	-	-	-
NaCl	-	-	1	-	-
CH_3COOH	-	-	-	-	21-26
Natri fomiat (khan)	-	-	-	-	56-65
Liconda 25	-	-	-	70-78	-
Liconda	-	-	-	-	48-72
Nhiệt độ, °C	phòng	phòng	phòng	phòng	phòng
Thời gian, s	10-15	5-7	10-20	6-45	30-60

Cromat hóa (tức thụ động hóa) cadimi có thể tiến hành trong các dung dịch có thành phần giống như các dung dịch dùng để cromat hóa kẽm (bảng 7.7). Cũng có thể cromat hóa trong các dung dịch kê ở bảng 8.5. Trong đó các dung dịch 1-3 cho màng thụ động có màu ngũ sắc. Dung dịch 4 cho màng thụ động không màu. Dung dịch 5 tiến hành ở pH 2,9-3,6 cho màng thụ động màu kaki.

Bể thụ động phải làm bằng chất dẻo hoặc thép không gỉ. Khi thụ động nên khuấy dung dịch bằng khí nén; vật cần thụ động phải sạch dầu mỡ, sạch hết các dung dịch dính bám theo. Sau khi thụ động phải rửa đầu tiên trong nước lạnh, sau đó rửa nước ấm, rồi sấy khô. Thời gian chuyển vật từ bể thụ động sang bể rửa phải đủ nhanh (<60s) để lớp mạ không bị ăn mòn quá nhiều và giữ cho lớp màng được đẹp.

Cách thức tiến hành thụ động, các hư hỏng và cách khắc phục tương tự như đối với kẽm.

8.5.2. Nhuộm màu lớp mạ cadimi

- Nhuộm màu nâu cho lớp mạ cadimi từ dung dịch :

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	10-15 g/l
KMnO_4	2-5 g/l
Nhiệt độ	60-80 °C
Thời gian	1-2 ph.

- Nhuộm màu vàng cho lớp mạ cadimi từ dung dịch :

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	62 g/l
HNO_3 (1,2)	3,1 g/l
Nhiệt độ	60-70 °C

Thời gian :	< 1 ph	cho màu nâu tươi
	2-4 ph	cho màu vàng
	> 4 ph	cho màu vàng sẫm.

Màng mầu còn có tác dụng chống xâm thực của khí quyển.

8.5.3. Oxy hóa cadimi

Oxy hóa cho cadimi hay lớp mạ cadimi nhằm mục đích bảo vệ và trang sức cho sản phẩm. Thường dùng phương pháp điện hóa, thành phần và chế độ oxy hóa như sau :

NaOH	25 g/l
Na_2CO_3	50 g/l
D_a	5 A/dm ²
Nhiệt độ	phòng
Thời gian	1-2 ph

Màng thu được có màu trắng. Phủ thêm lớp sơn trong, không màu để tăng thêm độ bền.

8.5.4. Khử giòn hydro

Cũng như mạ kẽm, khi mạ cadimi từ dung dịch xyanua cho các vật bằng thép sẽ làm cho nền thép thấm hydro rất mạnh và tùy mức thép mà độ dẻo của chúng giảm xuống nhiều hay ít. Hiện tượng thấm hydro xảy ra mạnh nhất vào lúc bắt đầu mạ. Gia công nhiệt từ từ (tránh tăng nhiệt đột ngột) cho vật sau khi mạ sẽ đuổi được hydro ra khỏi nền thép làm cho nó dẻo trở lại :

- Đối với thép có giới hạn bền 900-1400 MPa phải ủ ở 180-200 °C trong 2-3 h;
- Đối với thép đã qua thấm than phải ủ ở 140-160 °C trong 3-4 h;

- Đối với thép có giới hạn bền dưới 900 MPa không cần ủ.

Thông thường sau khi mạ các vật mạ được sấy ở 200-300 °C trong 3 h. Khi đó 2/3 thể tích hydro đã được khử, mạnh nhất là trong 2 h đầu.

Vì nguyên nhân này mà các loại lò xo, nhíp, ... chỉ nên mạ trong dung dịch amon clorua và lúc gia công trước khi mạ trong dung dịch HCl 10% nhất thiết phải cho thêm 40-50 g/l urotropin để tránh làm thay đổi cơ tính của thép nền.

8.6. BÓC LỚP MẠ CADIMI HỒNG

Để bóc lớp mạ Cd hồng có thể dùng dung dịch sau để hòa tan nó : HCl (đặc) 50ml, Sb_2O_3 15g, Nước 50 ml.

Hoặc hòa tan anot trong dung dịch NaCN 10 - 15% ở nhiệt độ thường, dùng móc treo bằng thép.

Chế phẩm mới Udystrip 402 (của Singapo) hòa tan hóa học lớp mạ cadimi trên nền thép rất tốt (xem mục 11.5).

Chương 9

MẠ THIẾC

Thiếc (Sn) có màu trắng bạc, mềm, trọng lượng riêng $\gamma = 7,28 \text{ g/cm}^3$, trọng lượng nguyên tử 118,7, nhiệt độ nóng chảy 232°C , đương lượng điện hóa của Sn^{2+} là 2,214 g/Ah. Điện thế tiêu chuẩn Sn/Sn^{2+} là $-0,14\text{V}$, của $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ là $+0,20\text{V}$, của Sn/Sn^{4+} là $+0,05\text{V}$. Trong dung dịch NaCl 3% thiếc có điện thế $-0,25\text{V}$.

Trong không khí thiếc bị oxy hóa rất chậm ngay cả trong không khí ẩm cũng vậy. Các dung dịch axit vô cơ ở nhiệt độ thường hầu như không hòa tan được thiếc. Chỉ trong HCl đặc và H_2SO_4 đặc thiếc mới hòa tan nếu được đun nóng. Trong các dung dịch kiềm thiếc không bền, khi đun sôi sẽ hòa tan thành stanat. Các hợp chất sunfua hầu như không ảnh hưởng gì đến thiếc. Các axit hữu cơ tạo với thiếc thành các phức chất, lúc đó điện thế của thiếc trở nên âm hơn so với sắt, nghĩa là thiếc trở thành lớp mạ anot; mặt khác thiếc lại không độc; do những điều đó mà lớp mạ thiếc được dùng rất rộng rãi trong công nghiệp thực phẩm để bảo vệ mặt trong các vỏ đồ hộp khỏi bị ăn mòn. Chính vì vậy mà 50% sản lượng thiếc đã được dùng để làm ra sắt tây chế tạo vỏ đồ hộp.

Mạ thiếc còn được dùng vào các việc: bảo vệ dây cáp đồng, chống lại tác dụng của lưu huỳnh có trong vỏ caosu cách điện; làm dễ hàn các tiếp điểm; tạo ra trên bề mặt làm việc một lớp dễ rửa trôi. Có thể mạ thiếc cho các vật bằng thép, đồng, nhôm, hợp kim nhôm, hợp kim kẽm. Lớp mạ thiếc chỉ bảo vệ được thép trong không khí khi chúng không có lỗ xốp.

Lớp mạ thiếc rất dẻo, chịu được các biến dạng cơ học như đột, dập, cán, kéo, ... Lớp mạ thiếc điện hóa có một đặc điểm là trong quá trình bảo quản, thiếc sẽ tái kết tinh thành các tinh thể hình chỉ có khi chiều dài đến 5 mm. Các tinh thể hình chỉ này có thể dẫn đến hiện tượng ngắn mạch trong các thiết bị điện tử. Tốc độ phát triển các tinh thể hình chỉ ấy phụ thuộc vào bản chất của nền. Thấy rằng trên nền kẽm, đồng hay đồng thau, tốc độ phát triển tinh thể hình chỉ của lớp mạ thiếc là lớn nhất. Làm chảy mềm lớp mạ thiếc hay mạ lót một lớp mỏng kẽm trước khi mạ thiếc sẽ ngăn chặn được sự phát triển của tinh thể hình chỉ nói trên.

Ngoài phương pháp mạ điện, lớp thiếc còn được tạo ra bằng các phương pháp nhúng nóng, phương pháp hóa học (nội điện phân) hay phương pháp điện phân trong muối nóng chảy,...

9.1. MẠ THIẾC TỪ DUNG DỊCH AXIT

Các dung dịch axit mạ thiếc thường là dung dịch sunfat, phenol-sunfonat, floroborat, halogenua, ...

9.1.1. Dung dịch sunfat

Dung dịch sunfat gồm có các chất thiếc sunfat, axit sunfuric và các chất hoạt động bề mặt. Đôi khi còn cho thêm Na_2SO_4 để tăng độ dẫn điện cho dung dịch. H_2SO_4 cho vào dung dịch để giảm bớt sự thủy phân của các muối thiếc, cũng như để khắc phục sự oxy hóa Sn^{2+} thành Sn^{4+} và sinh kết tủa nhám. Các dung dịch axit không có mặt chất hữu cơ không thể thu được kết tủa thiếc vừa ý vì tinh thể rất thô và phát triển mạnh thành "cây" (dendrite) ở góc, cạnh vật mạ.

Khi không có phụ gia, phân cực catot trong dung dịch axit rất bé, tinh thể thu được rất thô, rời rạc; ngay khi dùng mật độ dòng điện khá nhỏ các tinh thể vẫn phát triển một cách riêng rẽ và có thể vươn dài sang tận anot, gây ngắn mạch giữa các cực. Nhưng khi cho thêm axit crezolsunfonic và nhất là có thêm cả keo da nũa thì phân cực catot tăng lên đến 500 - 600 mV và hiện tượng sinh "cây" cũng mất đi, lớp mạ trở nên phẳng, nhẵn, mịn, gắn bám tốt.

Mạ thiếc từ dung dịch axit có thêm chất hoạt động bề mặt thì khả năng phân bố tăng lên rất cao, có thể ngang với dung dịch đồng xyanua. Hiệu suất dòng điện 90-98%.

Quá trình anot diễn ra với phân cực bé, thiếc chuyển vào dung dịch chủ yếu ở dạng ion hóa trị hai. Bề mặt anot được phủ một lớp mùn đen, mỏng, dễ rửa sạch. Ở mật độ dòng điện cao, bề mặt anot lộ rõ cấu trúc tinh thể và không thấy có màng anot nữa. Hiệu suất dòng điện anot thường lớn hơn hiệu suất dòng điện catot.

Nồng độ thiếc sunfat thay đổi trong khoảng 30-60 g/l không ảnh hưởng gì đến quá trình catot. Nồng độ thiếc sunfat thấp sẽ làm giảm giới hạn trên của mật độ dòng điện làm việc xuống, nhưng lại cho khả năng phân bố tốt hơn. Nồng độ thiếc sunfat cao, anot thiếc dễ bị thụ động.

Axit sunfuric có tác dụng nâng cao độ dẫn điện của dung dịch, khắc phục sự thủy phân dung dịch nên giảm được độ nhám cho lớp mạ. Nồng độ H_2SO_4 có thể thay đổi trong giới hạn 20-100 g/l. Nồng độ axit bé thì thiếc sunfat dễ có nguy cơ bị thủy phân và bị oxy hóa; nhưng nồng độ axit lớn quá

lại làm giảm hiệu suất dòng điện, phụ gia keo mau bị phân hủy và anot dễ bị thụ động.

Natri sunfat đôi khi được dùng để nâng cao độ dẫn điện, giảm độ phân ly của thiếc sunfat. Hiển nhiên những chức năng này đều có ở axit sunfuric.

Chiều dày δ lớp mạ thiếc từ các dung dịch axit được tính theo công thức (6.4) hay tính gần đúng theo công thức sau :

$$\delta = 30.H.t.D_c, \mu\text{m}, \quad (9.1)$$

trong đó H - hiệu suất dòng điện (thường từ 0,90-0,98) , % ;

t - thời gian mạ, h ;

D_c - mật độ dòng điện catot, A/dm².

Thành phần và chế độ mạ của một số dung dịch thiếc sunfat được giới thiệu trong bảng 9.1.

Dung dịch 1 và 2 cho lớp mạ mờ, nhẵn. Dung dịch 3, 4 và 5 cho lớp mạ bóng. Các dung dịch sunfat mạ thiếc có xu hướng dễ lắng thành lớp : nồng độ thiếc ở các lớp phía dưới có thể đặc gấp 3-4 lần lớp dung dịch gần mặt thoáng, vì vậy cần phải khuấy để trộn đều nồng độ dung dịch.

Bảng 9.1. Dung dịch sunfat mạ thiếc

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số				
	1	2	3	4	5
SnSO ₄	40-50	25-50	25-50	25-60	35-45
H ₂ SO ₄	50-80	80-100	80-100	50-160	120-180
Na ₂ SO ₄	30-50	-	-	-	-
OS-20	2-5	-	-	-	-
Cresol thô	-	8-10	-	-	-
Keo da	-	1-2	-	-	-
1,4- Butindiol(35%), ml/l	-	25-50	3-8	-	-
Sintanol DS-10	-	-	-	3-5	5-15
Formalin	-	-	-	5-6	3-5
Axetilaxeton	-	-	-	3-4	-
Limeda Sn-2	-	-	-	5-10	5-10
Chất san bằng 13A-20	-	-	2-5	-	-
Rượu propagilic, ml/l	-	-	3-8	-	-
Fufurol (5%), ml/l	-	-	1-3	-	-
Nhiệt độ, °C	phòng	phòng	phòng	phòng	phòng
D_c , A/dm ²	1-2	2-7	<8	2-4	2-4
D_a , A/dm ²	-	-	-	1-2	1-2

Các dung dịch sunfat (cũng như các dung dịch axit khác) còn được dùng để mạ quay vì chúng làm việc ở nhiệt độ phòng. Khi mạ quay điện thế bề

thường lên đến 6-8 V, và để lớp mạ kín, chống được ăn mòn, cần phải mạ dày đến 17-18 μm .

Tạp chất : Các clorua, nitrat gây trở ngại cho quá trình mạ thiếc sunfat. Ion đồng làm giảm chất lượng lớp mạ thiếc. Các ion chì, sắt, kẽm, kền dưới giới hạn cho phép không ảnh hưởng gì đến quá trình catot.

Phụ gia : Phải dùng đồng thời hai hay ba phụ gia bóng mới được lớp mạ có độ bóng cao.

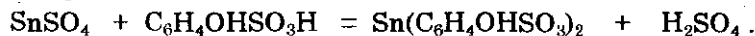
Lớp mạ thiếc bóng rất nhạy với tạp chất ở dạng rắn : cặn, bụi, nhất là các hạt keo Sn^{4+} không tan, do Sn^{2+} bị oxy hóa mà thành, vì vậy một mặt phải chống hiện tượng oxy hóa, mặt khác phải dùng chất keo tụ để làm sạch dung dịch. Lớp mạ thiếc bóng giữ được vẻ đẹp, khả năng dễ hàn và tính bảo vệ khá lâu.

Chế độ mạ : Mật độ dòng điện và nhiệt độ có ảnh hưởng mạnh đến chất lượng lớp mạ. Ở mật độ dòng điện thấp cho lớp mạ thô, xốp. Nhưng mật độ dòng điện cao quá lại cho lớp mạ nhám, ở góc cạnh hay bị "cây". Khuấy dung dịch cho phép mạ ở mật độ dòng điện cao hơn. Khi mạ thiếc cho sắt tây trong các máy mạ liên hợp thường dùng mật độ dòng điện rất cao (gấp 10-15 lần) so với mạ trong các bể cơ giới hóa thông thường. Khi chỉ cần mạ mỏng từ 1-2 μm thì có thể dùng mật độ dòng điện lớn hơn so với khi mạ dày. Tăng nhiệt độ trong quá trình làm việc của dung dịch thiếc sunfat sẽ làm giảm phân cực catot, giảm khả năng phân bố, giảm chất lượng lớp mạ, kết tủa thô, nhám, sần sùi và dung dịch kém ổn định.

Pha chế dung dịch : Hòa tan thiếc sunfat vào nước nóng đã cho trước 20-15 g/l H_2SO_4 đồng thời khuấy liên tục. Sau khi lọc dung dịch vào bể mạ, cho nốt lượng axit H_2SO_4 vào. Na_2SO_4 hòa tan vào nước rồi lọc chung vào bể. Keo da ngâm trương trong nước lạnh 1-2 ngày rồi đun cách thủy đến 60-70 °C cho tan hết. Cresol hay các axit hữu cơ khác cần chuẩn bị trước để hỗn hợp với keo da, khuấy đều và cho vào dung dịch mạ. Lúc mới cho vào dung dịch sẽ đục lên, nhưng sau đó sẽ trong suốt ngay và có màu vàng lục. Chất OS-20 hòa tan vào một ít nước ấm rồi cho vào dung dịch mạ. Dung dịch sau khi pha chế xong phải mạ xử lý ở mật độ dòng điện 1-1,5 A/dm² trong 3-5 h với catot lượn sóng.

9.1.2. Dung dịch phenolsunfonic

Dung dịch này gồm các cấu tử chính là thiếc sunfat và axit phenolsunfonic $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHSO}_3\text{H}$. Khi pha trộn các chất này vào nước sẽ tạo thành thiếc phenolsunfonat;



Dung dịch này ít bị oxy hóa hơn dung dịch sunfat.

Phụ gia hữu cơ: Dioxydiphenylsunfon, monobutilphenyl phenol-monosunfat và naphtocsol 7C được dùng để làm cho lớp mạ nhẵn, tinh thể nhỏ mịn, độ bóng cao hoặc dễ hàn.

Bảng 9.2. Dung dịch phenolsunfonic mạ thiếc

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số			
	1	2	3	4
SnSO ₄	-	50-70	50-70	60
Thiếc phenolsunfonat (tính ra Sn)	25-45	-	-	-
H ₂ SO ₄	40-60	-	-	50
Dimetylaminopyridylmetan	0,5-1,0	-	-	-
Axit para-phenolsunfonic	-	80-90	80-90	40
Dihydroxydiphenylsunfon	-	6,5-11,5	-	5
Natri monobutyphenylphenolsunfon	-	0,4-1,0	-	-
Naphtocsol 7C	-	-	2-4	-
β- Naphtol	-	-	-	1
Nhiệt độ, °C	30-45	40-50	40-50	20-30
D _c , A/dm ²	20-30	20-30	20-30	< 10
Hiệu suất dòng điện, %	90-95	-	-	98

Dung dịch phenolsunfonic cho phép dùng mật độ dòng điện cao nên thích hợp để mạ sắt tây, khi đó có thể cho thép tấm chạy liên tục với tốc độ 160 m/ph.

Các dung dịch phenolsunfonic mạ thiếc được giới thiệu trong bảng 9.2. Dung dịch 1 cho lớp mạ mờ, dung dịch 2 và 3 cho lớp mạ bóng.

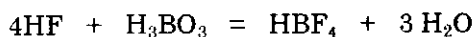
Vì hiệu suất dòng điện anot thường lớn hơn hiệu suất dòng điện catot nên dung dịch dần dần đặc lên, khắc phục hiện tượng này bằng cách thay một vài anot thiếc bằng anot thép cao silic không tan.

9.1.3. Dung dịch floborat

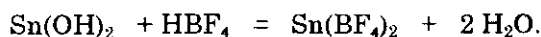
Dung dịch floborat gồm các cấu tử chính thiếc floborat, axit floboric tự do, axit boric và một vài chất hoạt động bề mặt nhất thiết phải có mới thu được lớp mạ tốt. Các chất này thường là β-naphtol, axit cresolsunfonic, pirocatechin, gelatin, chất ức chế I-1-A. Thành phần các dung dịch này được ghi trong bảng 9.3.

Dung dịch floborat cho phép dùng mật độ dòng điện cao nên dùng để mạ thiếc cho băng và dây thép rất phù hợp. Hiệu suất dòng điện anot và catot đều bằng 95-96%. Anot phải dùng loại có độ sạch cao. Tỷ lệ $S_a/S_c = 2/1$. Điện thế bề 1-3 V.

Pha chế dung dịch : Trước tiên cần điều chế axit floboric :



tiếp đó cho thiếc hydroxyt vào để hòa tan trong HBF_4 :



Các chất còn lại được cho vào như đã nói ở trên.

Dung dịch này đắt tiền nên không được dùng rộng rãi lắm, nhưng do tốc độ mạ cho phép rất cao nên nhiều trường hợp vẫn phải dùng, nhất là trong sản xuất sắt tây.

Bảng 9.3. Dung dịch floborat mạ thiếc

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số				
	1	2	3	4	5
$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$	98-196	180-200	180-200	200	200
HBF_4 tự do	40-200	45-60	45-60	50	100-200
H_3BO_3	10-30	25-30	25-30	25	-
β -naphtol	0,5-1,0	-	-	1	1
Gelatin	1-3	-	-	-	6
I-1-A	-	-	2-3	-	-
Keo da	-	3-5	-	6	-
Nhiệt độ °C	20-40	25	20-40	20-40	20-40
D_c , A/dm ²					
- mạ tĩnh	< 13	< 10	3-10	2,5-12	2,5-12,5
- có khuấy	-	-	-	-	25-42,5

9.1.4- Dung dịch halogenua

Dung dịch này gồm đồng thời các ion Cl^- và F^- , cho chất lượng lớp mạ cao. Trong các dung dịch này thiếc tạo thành phức SnF^{2-} và $\text{SnF}_2\text{Cl}_2^{2-}$. Khi tăng nồng độ F^- , phân cực catot tăng, làm cho lớp mạ mịn. Để tăng phân cực hơn nữa, người ta còn cho thêm các chất hoạt động bề mặt : gelatin, keo da, OS-20, axit disunfonaphtalic, NH_4CNS . Nhờ phân cực catot cao và độ dẫn điện lớn mà khả năng phân bố của các dung dịch này cao hơn các dung dịch sunfat và floborat, nên có thể dùng để mạ cho các vật có hình dạng phức tạp. Bảng 9.4 trình bày một số dung dịch halogenua mạ thiếc. Dung dịch 1 mạ thiếc cho các vật trung bình và bé. Dung dịch 2 để mạ tấm và dây, có tốc độ mạ nhanh. Dung dịch 3 mạ các vật có hình dạng đơn giản. Dung dịch 4 khi

pH 6 dùng để mạ dày đến 60 μm , còn khi pH 2,5 dùng để mạ dày trung bình (5-10 μm). Dung dịch 5 có năng suất cao, dùng để mạ tấm hay băng chuyển động liên tục cần chiều dày từ 0,5 đến 1,5 μm .

Bảng 9.4. Mạ thiếc trong dung dịch halogenua

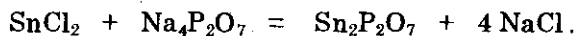
Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số				
	1	2	3	4	5
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40-50	50	30-50	40-60	75
NaF	50-60	30	30-70	40-60	35-40
NH_4F	-	30	-	-	35
HCl	0,5-1,0	3	0,5-4,0	0-30	12-15
NaCl	5-7	-	-	20-40	20-22
OS-20	-	-	1-2	0,5-5,0	-
Gelatin	1,0	-	1-2	-	-
Axit disunfonaphthalic	-	-	-	-	1,0
NH_4CNS	-	-	-	-	0,25
Tetrabutylamon iodua	-	0,065	-	-	-
Nhiệt độ, $^{\circ}\text{C}$	20-25	70	13-40	20-35	30-45
D_c , A/dm^2					
- Không khuấy	0,5-1,0	-	0,5-1,0	0,5-3	-
- Có khuấy	2-3	40	-	-	< 50
Hiệu suất dòng điện %	95-98	95	-	-	-

Pha chế dung dịch: Các muối florua hòa tan vào nước, đun đến 50 $^{\circ}\text{C}$, sau đó cho thêm HCl vào để tránh thủy phân cho muối thiếc (làm đục dung dịch). Khuấy liên tục, đồng thời cho thiếc clorua và chất hoạt động bề mặt vào.

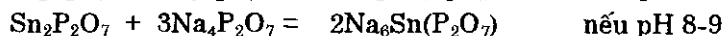
Tạp chất có hại là đồng và các kim loại dương hơn thiếc; các muối nitrat và bụi bẩn

9.2. MẠ THIẾC TỪ DUNG DỊCH PYROPHOTPHAT

Trong dung dịch muối natri pyrophotphat, thiếc tạo thành thiếc pyrophotphat không tan:



Nếu dư natri pyrophotphat thì nó lại tan ra và tạo thành phức chất của thiếc:



Khi dung dịch không có phụ gia hữu cơ và ion Cl^- thì lớp mạ chỉ tốt khi dòng mật độ dòng điện rất nhỏ (dưới 1 A/dm^2) vì vậy để tăng mật độ dòng điện và chất lượng lớp mạ cần phải dùng các phụ gia như dextrin, gelatin, β -naphthol, keo da, ...

Dung dịch chỉ cho lớp mạ tốt khi thiếc ở dạng ion phức hóa trị hai. Vì vậy để tránh Sn^{2+} bị oxy hóa thành Sn^{4+} cần phải cho vào dung dịch chất ổn định như hydroquinon, hydrazin clorua, pyrocatechin, resorsin, ...

Dung dịch sau dùng để mạ bóng thiếc :

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	130-160 g/l
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	500 - 570 g/l
Hydrazin clorua	15-40 g/l
Chất thấm ướt	0,9-1,1 g/l
Keo	1-2 g/l
"Progresse"	3 - 4 ml/l
$D_c = 1-3,5 \text{ A/dm}^2$	ở nhiệt độ $16-25^\circ\text{C}$
$D_c = 4 \text{ A/dm}^2$	ở nhiệt độ $40-50^\circ\text{C}$
$D_c = 6 \text{ A/dm}^2$	ở nhiệt độ $60-70^\circ\text{C}$

Có thể dùng tripolyphosphat thay cho pyrophosphat rẻ hơn.

Pha chế dung dịch : Hòa tan thiếc clorua vào nước đã axit hóa trước bằng HCl , sau đó khuấy và rót dung dịch natri pyrophosphat đã hòa tan vào cho đến lúc không sinh thêm kết tủa. Để lắng và gạn rửa kết tủa nhiều lần. Hòa tan tiếp kết tủa đã rửa sạch bằng lượng dung dịch natri pyrophosphat còn lại.

9.3. MẠ THIẾC TỪ DUNG DỊCH STANAT

Khác với các dung dịch axit nói trên, trong dung dịch kiềm thiếc tồn tại ở dạng phức chất, nên chúng có phân cực catot lớn, khả năng phân bố lớn, cho lớp mạ kín, mịn, lớp mạ dễ chảy, dễ hàn khi dùng nhựa thông làm chất trợ dung, nhưng hiệu suất dòng điện thấp (60-70%) và thường phải làm việc ở nhiệt độ cao. Trong sản xuất chỉ dùng dung dịch stanat vì nó cho kết quả tốt nhất.

Các cấu tử chính của dung dịch stanat là natri (hoặc kali) stanat và natri (hoặc kali) hydroxyt. Trong dung dịch này thiếc có hóa trị 4 (Na_2SnO_3 hay K_2SnO_3), nếu có lẫn thiếc hóa trị 2 (SnO_2^{2-}) sẽ làm cho lớp mạ thô, hơi xốp.

Nhược điểm của dung dịch này là tốc độ mạ chậm (do phải phóng điện từ thiếc hóa trị 4 và hiệu suất dòng điện thấp), phải đun nóng dung dịch, anot dễ bị thụ động.

Chiều dày δ lớp mạ từ dung dịch stanat được tính gần đúng theo công thức :

$$\delta = 15 H.h.D_c, \quad \mu\text{m}, \quad (9.2)$$

trong đó H - hiệu suất dòng điện (thường $H = 0,60-0,85$), % ;

h - thời gian mạ, h;

D_c - mật độ dòng điện catot, A/dm².

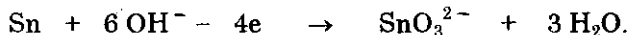
Dung dịch stanat thường dùng để mạ vật phẩm đã lắp ghép hoàn chỉnh, các vật có hình dạng phức tạp, trong khi đó các dung dịch axit chỉ dùng để mạ các sản phẩm, có hình dạng đơn giản như tấm, băng, dây,...

Dung dịch stanat nếu có mặt thiếc hóa trị 2 thì chúng sẽ dễ dàng phóng điện trước và tạo thành kết tủa xốp, tồi. Trong khi đó nếu dung dịch chỉ có Sn⁴⁺ thì phải phân cực đến điện thế khá âm thiếc mới phóng điện được, và lúc đó sẽ thu được kết tủa có tính thể nhỏ mịn, kín.

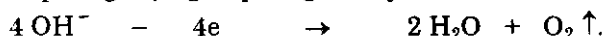
Ion Sn²⁺ được sinh ra từ quá trình hòa tan anot. Nếu hòa tan anot với mật độ dòng điện bé, có nghĩa ứng với phân cực anot bé, thì sẽ ưu tiên tan thành thiếc hóa trị 2 Sn²⁺ :



Nhưng nếu tăng mật độ dòng điện lên thì trên anot sẽ sinh ra màng màu vàng lục, làm tăng phân cực anot lên, do đó làm cho anot bị thụ động bộ phận. Lúc ấy anot thiếc sẽ tan thành ion hóa trị 4 là stanat (SnO₃²⁻) :



Nếu tiếp tục tăng mật độ dòng điện lên quá cao thì trên anot sẽ sinh ra màng màu đen và anot bị thụ động toàn bộ, nghĩa là thiếc không tan được nữa mà chỉ có ion OH⁻ phóng điện giải phóng ra oxy mà thôi :



Vì vậy khi mạ thiếc trong dung dịch kiềm điều tối quan trọng là phải giữ cho anot ở trạng thái thụ động một phần (tức anot bị phủ màng màu vàng lục) để cho nó hòa tan thành ion thiếc hóa trị 4 (SnO₃²⁻). Cũng có thể tránh sinh ra thiếc hóa trị 2 bằng cách dùng anot không tan, nhưng giải pháp này không tiện lắm vì phải thường xuyên phân tích, bổ sung, điều chỉnh nồng độ SnO₃²⁻ cho dung dịch.

Để có anot thụ động bộ phận phải tiến hành thụ động riêng từng anot một trong dung dịch kiềm (hoặc ngay trong dung dịch mạ) ở mật độ dòng điện cao. Kết quả là phần hoạt động còn lại của anot bị thu hẹp nên mật độ dòng điện tại đó được tăng lên, đảm bảo cho việc tan thành SnO₃²⁻. Muốn giữ anot luôn ở trạng thái thụ động bộ phận như vậy và màng anot không bị tan khi ngừng làm việc, cần phải :

- nhấc anot ra khỏi bể mạ và ngâm vào nước mỗi khi nghỉ việc;

- khi nhắc anot ra khỏi bể mạ hay đặt nó trở lại đều phải tiến hành ở tình trạng bể có dòng điện chạy qua.

Nồng độ Na_2SnO_3 không ảnh hưởng gì nhiều đến đáng về bên ngoài lớp mạ. Nồng độ Na_2SnO_3 cao cho phép dùng mật độ dòng điện lớn hơn, hiệu suất dòng điện catot cao hơn, nhưng hiệu suất dòng điện anot lại giảm đi đôi chút.

Nồng độ NaOH rất quan trọng. Tăng nồng độ NaOH sẽ làm tăng phân cực catot, tăng khả năng phân bố, giảm hiệu suất dòng điện catot, mặt khác lại làm giảm phân cực anot, làm cho anot hoạt động hơn; vì vậy khi đó muốn cho quá trình mạ được bình thường phải giảm mật độ dòng điện catot đồng thời phải tăng mật độ dòng điện anot lên. Nồng độ NaOH quá dư sẽ làm cho lớp mạ tối, xốp.

Trong dung dịch stanat lượng Na_2CO_3 dần dần tăng lên do NaOH hấp phụ khí CO_2 trong không khí mà thành. Dung dịch stanat vẫn làm việc bình thường khi nồng độ Na_2CO_3 chưa vượt quá 60-70 g/l. Nếu dung dịch được dùng KOH để pha chế thì ảnh hưởng của cacbonat không đáng ngại.

Natri (hay kali) axetat đôi khi được dùng trong dung dịch stanat để tăng tính đệm cho nó.

Mật độ dòng điện tăng sẽ làm giảm hiệu suất dòng điện của dung dịch stanat, nhất là khi nồng độ Na_2SnO_3 thấp và nhiệt độ dung dịch thấp. Vì những lý do đó mà không nên dùng mật độ dòng điện lớn ở các dung dịch loãng (xem bảng 9.5).

Bảng 9.5. *Mạ thiếc từ các dung dịch stanat*

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số					
	1	2	3	4	5	6
$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	80	-	-	-	-	-
$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	-	-	28-90	-	-	-
$\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$	-	-	-	150-165	195-200	390-430
SnCl_4	-	107	-	-	-	-
NaOH	12,5	90	7-15	-	-	-
KOH	-	-	-	20-25	15-30	15-30
NaCH_3COO	-	15	10-20	-	-	-
Nhiệt độ, °C	75	65-70	60-80	80-90	70-90	70-90
D_c , A/dm ²	1	1,5-2	0,5-1,5	6-10	< 16	40
Hiệu suất dòng điện, %	80	-	50-70	80-90	-	-

Nhiệt độ có ảnh hưởng nhiều đến quá trình mạ từ dung dịch stanat. Tăng nhiệt độ sẽ làm tăng hiệu suất dòng điện và giảm được điện thế trên bề mạ.

Anot dùng trong dung dịch stanat phải có độ sạch cao. Không được phép có các tạp chất asen, đồng và chì. Phải thường xuyên làm vệ sinh cho sạch mún anot.

Dùng dung dịch kali stanat K_2SnO_3 có nhiều ưu điểm hơn dung dịch natri stanat Na_2SnO_3 , cụ thể là: độ hòa tan cao hơn (1,5 đến 2 lần), độ dẫn điện tốt hơn (khoảng 25%), phạm vi mật độ dòng điện làm việc rộng hơn và hiệu suất dòng điện cao hơn, làm việc ổn định hơn (ít bị thủy phân). Trong dung dịch kali stanat, anot thiếc hòa tan rất ít khi dùng mật độ dòng điện anot cao, vì vậy phải dùng anot hợp kim Sn-1%Al. Cũng như anot thiếc, anot hợp kim Sn-Al này cũng phải được phủ màng thụ động bộ phận trong quá trình mạ. Anot này được thụ động ngay ở mật độ dòng điện làm việc. Tăng hàm lượng thiếc trong dung dịch sẽ dùng được mật độ dòng điện cao hơn. Tăng hàm lượng kiềm KOH cũng làm giảm hiệu suất dòng điện catot, tăng hiệu suất dòng điện anot, tăng ngưỡng mật độ dòng điện bắt đầu làm thụ động anot và tăng độ dẫn điện cho dung dịch. Tăng nhiệt độ cũng làm tăng độ dẫn điện, tăng hiệu suất dòng điện catot và anot.

Thành phần dung dịch stanat và chế độ mạ được nêu trong bảng 9.5.

Điện thế bể 4-6 V; bể bằng thép, không cần lót; tỷ lệ diện tích các cực: $S_a/S_c = 1/2$. pH dung dịch trên 13 nên chỉ xác định qua lượng kiềm tự do. Có thể mạ quay trong dung dịch 1 nhưng phải tăng thêm kiềm tự do và dùng nhiệt độ 60°C.

Pha chế dung dịch : Lần lượt hòa tan stanat, NaOH và natri axetat rồi lắng gạn vào bể mạ.

Nếu dùng thiếc tetraclorua $SnCl_4$ để pha dung dịch thì đầu tiên phải chế thành stanat:



Thiếc tetraclorua hòa tan riêng vào lượng nước nóng ít nhất có thể được. Hòa tan kiềm cho tan hết, khuấy mạnh và rót từ từ dung dịch thiếc tetraclorua vào. Để lắng và gạn dung dịch vào bể mạ, bỏ cặn không tan. Phân tích, điều chỉnh, thêm phụ gia và bắt đầu mạ.

Nếu dùng thiếc clorua $SnCl_2$ để pha dung dịch thì hòa tan riêng NaOH và $SnCl_2$ trong hai bể. Khuấy cẩn thận rồi đổ dung dịch kiềm vào dung dịch đã đun nóng của thiếc clorua. Đầu tiên thu được kết tủa $Sn(OH)_2$, chất này sau đó sẽ hòa tan trong kiềm dư thành stanit $NaSnO_2$, trong đó thiếc có hóa trị 2. Cần phải chuyển nó thành thiếc hóa trị 4 nhờ H_2O_2 hay bằng cách điện phân dung dịch với anot thụ động bộ phận. Phân tích, điều chỉnh nồng độ stanat và kiềm.

Nếu dùng thiếc kim loại để pha dung dịch thì cứ 1 lít NaOH 50% (đựng trong nồi thép) thêm 34 g natri nitrat, khuấy cho tan hết, đun đến 130-140 °C.

Vừa khuấy vừa cho từ từ thiếc bột hay thiếc phoi vào. Đun đến 140-180 °C, khuấy, phản ứng xảy ra như sau :



Sau vài ba giờ phản ứng, loại bỏ phần thiếc chưa tan, phần tan được chuyển vào bể, phân tích, điều chỉnh và thêm các chất cần thiết.

Tạp chất có hại : Ion thiếc hóa trị 2, ion đồng, chì, sắt. Đồng làm lớp mạ xám đen, khó hàn. Chì và sắt cản trở tạo màng thụ động anot. Antimon làm lớp mạ bị sọc đen. Nói chung dung dịch stanat thuộc loại bể mạ “dễ tính”, chịu được nhiều tạp chất kim loại. Mạ xử lý với mật độ dòng điện catot thấp và anot trơ bằng thép đủ để loại hầu hết các tạp chất kim loại có hại cho dung dịch stanat.

Dung dịch stanat rất khó lọc, mùn cặn hầu hết ở dạng keo, làm tắc vải hay vật liệu lọc. Mùn cặn lắng xuống đáy bể không ảnh hưởng gì đến chất lượng lớp mạ miễn là đừng khuấy động dung dịch để chúng vẩn đục lên. Tuy nhiên lâu lâu cũng cần lắng gạn dung dịch và loại bỏ bùn cặn đi.

Nên dùng nước mềm, nước đã khử khoáng để pha chế, bổ sung dung dịch : nếu dùng nước cứng sẽ sinh kết tủa canxi stanat và magie stanat, vừa bẩn dung dịch vừa hao hóa chất. Cũng với lý do đó nên rửa vật mạ lần cuối cùng trong nước mềm trước khi sấy khô để tránh đóng cặn bẩn lên mặt sản phẩm làm giảm vẻ đẹp của hàng hóa.

Hiện tượng hư hỏng hay gặp :

- Lớp mạ tối, xốp, khí thoát ra mạnh trên catot : do mật độ dòng điện cao quá; nồng độ kiềm lớn quá (cần trung hòa bớt bằng axit axetic); nhiệt độ thấp quá; dung dịch có mật ion Sn^{2+} (cần oxy hóa nó bằng H_2O_2 10% từ 1 đến 2 ml/l);

- Lớp mạ bị thâm kim, tối bờ : do dung dịch lẫn ion Sn^{2+} (cần oxy hóa bằng H_2O_2 ; tính lại diện tích anot và điều chỉnh cho đúng; thụ động lại anot);

- Anot bị đen : thiếu NaOH; mật độ dòng điện anot lớn quá (cần treo thêm anot đã thụ động vào bể hoặc giảm số lượng vật mạ; kiểm tra lại các tiếp điểm giữa anot và cầu treo).;

- Anot có màu trắng, diện thế bể giảm : do thừa NaOH (trung hòa bớt bằng axit axetic);

- Dung dịch bị đục, sinh cặn; có chấm trắng trên anot : nồng độ NaOH thấp;

- Dung dịch bị đen sẫm : lẫn nhiều Sn^{2+} ; nhiệt độ cao quá;

- Khí thoát ra mạnh trên anot, hiệu suất dòng điện thấp : thừa nhiều NaOH (cần thêm stanat vào dung dịch).

9.4. MẠ THIẾC HÓA HỌC

Để mạ lớp thiếc mỏng (1 μm) cho các vật bé thường dùng phương pháp này. Ưu điểm của cách mạ này là cho lớp mạ dày đều trên các vật có hình dạng phức tạp, tính dễ hàn được giữ lâu hơn lớp mạ điện.

Vật bằng đồng, hợp kim đồng dùng dung dịch và chế độ mạ kê trong bảng 9.6.

Vật cần mạ sau khi tẩy rửa sạch, đựng trong giỏ có đặt sẵn các mảnh kẽm rồi nhúng vào bể mạ, thỉnh thoảng xóc nhẹ vật trong giỏ. Vật lớn thì nối với tấm kẽm và cùng nhúng vào dung dịch mạ. Dung dịch 1 có thành phần đơn giản nhưng thời gian mạ lâu. Dung dịch 2 khá hợp lý về thành phần và chế độ mạ. Dung dịch 3 có độ ổn định cao.

Mạ thiếc cho vật bằng thép trong dung dịch gồm SnCl_2 2-5 g/l và $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ hay $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ đến bão hòa, nhiệt độ 85-100 °C. Vật đựng trong giỏ, nhúng vào bể trong 10 ph đến 2 h, thỉnh thoảng xóc nhẹ.

Mạ thiếc cho vật bằng nhôm trong dung dịch gồm SnCl_2 30 g/l và NaOH 20 g/l ở nhiệt độ 70-75 °C trong 3-5 ph.

Bảng 9.6. *Mạ thiếc hóa học cho đồng, thau, đồng thanh*

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số		
	1	2	3
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30	10-20	5,5
Tioure $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	-	80-90	50
Axit tartic $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	-	-	35
Chất thấm ướt, ml/l	-	-	0,1-1
NaCl	-	75-90	-
HCl (1,19), ml/l	-	15-17	-
NaOH	60	-	-
Nhiệt độ, °C	90	55-65	60-70
Thời gian	2-3 h	25-30 ph	15-30 ph

9.5. HOÀN THIỆN LỚP MẠ THIẾC

9.5.1. Thụ động lớp mạ thiếc

Để nâng cao độ bền của lớp mạ thiếc nhất là sắt tây dùng làm vỏ đồ hộp cần phải thụ động nó bằng phương pháp hóa học hay điện hóa.

Thụ động hóa học để tăng độ bền ăn mòn được tiến hành trong dung dịch gồm 10 g/l CrO_3 và 50 g/l H_3PO_4 , ở nhiệt độ 85 °C trong 10-20 ph. Hoặc trong dung dịch $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 80-100 g/l ở 80-100 °C trong 10-20 ph.

Sắt tây làm vỏ đồ hộp thụ động trong dung dịch : 3 g/l $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10 g/l NaOH và 3,5 g/l chất nhũ hóa OP- 10 ở 85-95 °C trong 3-5 s.

Thụ động điện hóa để tăng độ bền ăn mòn được tiến hành trong dung dịch gồm 30 g/l CrO_3 và 30 g/l $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, pH 4,0-6,5, ở nhiệt độ 5 -80 °C, mật độ dòng điện 3-5 A/dm².

Sắt tây làm vỏ đồ hộp được thụ động điện hóa trên anot trong dung dịch NaOH 5 g/l ở 20 °C và mật độ dòng điện anot $D_a = 2-5 \text{ A/dm}^2$, màng thụ động mỏng dưới 0,3 μm .

9.5.2. Nung chảy lớp mạ thiếc

Nung nóng chảy lớp mạ thiếc mạ từ dung dịch kiềm, dày 1-2 μm , nhằm làm giảm lỗ xốp, tăng vẻ đẹp, tăng tính dễ hàn, nhất là đối với lớp mạ đã qua bảo quản lâu ngày.

Các vật bé được nung chảy ở lò điện có nhiệt độ 550 - 600 °C trong 10-15 s. Vật sau khi mạ thiếc, tẩm dung dịch có 5-6% chất trợ dung ($\text{ZnCl}_2 : \text{NH}_4\text{Cl} = 3:1$), sấy khô rồi đem nung chảy trong lò điện nói trên. Cũng có thể nung chảy trong môi trường lỏng có nhiệt độ 250-260 °C trong 1-2 s. Môi trường lỏng thường là dầu thầu dầu hay hỗn hợp glycerin với diethylamin clo hóa. Sau khi nung chảy xong, vật được rửa nước nóng và sấy khô.

9.5.3. Tạo vân hoa thiếc

Có thể trang trí bề mặt lớp mạ thiếc bằng cách tạo vân hoa cho nó. Nguyên lý là nung nóng chảy lớp mạ thiếc mỏng (3-4 μm) rồi làm nguội thích hợp để thiếc kết tinh lại thành các tinh thể to có hình hoa văn, cuối cùng là sơn phủ để bền và đẹp hơn. Hoa văn có thể tạo ra cho lớp thiếc mạ trên các vật bằng thép, đồng, nhôm, hợp kim của chúng.

Vật mạ thiếc xong đem nung nóng trong môi trường không khí đến 250-270 °C, tức là đến khi thiếc bắt đầu chảy lỏng và có màu vàng rơm, lập tức lấy ra khỏi lò, để nguội. Cấu trúc và kích thước tinh thể của "vân hoa" phụ thuộc vào nhiệt độ nung chảy, vào tốc độ làm nguội và vào bản chất kim loại nền hay lớp mạ lót dưới lớp thiếc.

Khi chỉ nung nóng đến xấp xỉ nhiệt độ nóng chảy của thiếc (235 °C) thì trên bề mặt sẽ tạo thành cấu trúc tinh thể nhỏ. Còn khi nung lên đến 250 °C thì sẽ thu được cấu trúc tinh thể to.

Tốc độ làm nguội ảnh hưởng rất nhiều đến hình thức, kích thước và kiểu dáng tinh thể (hoa văn), nhất là làm nguội cục bộ nhờ các giá đỡ bằng đồng. Trường hợp lớp mạ thiếc trên nền thép, crom và nền nhôm sẽ cho hoa

văn tinh thể to. Còn khi mạ thiếc trên lớp lót kẽm, kẽm, cadimi, đồng thau, đồng sẽ cho hoa văn nhỏ.

Sau đó hiện rõ hình hoa văn thêm bằng cách : dùng dung dịch H_2SO_4 5% hoạt hóa bề mặt trong 2-3 s; rửa, rồi mạ thiếc trong dung dịch sunfat có thành phần gồm 45-50 g/l thiếc sunfat, 1-1,5 g/l keo, 3-4 g/l phenol, $D_c = 0,2-0,4 \text{ A/dm}^2$, thời gian mạ hiện hình 10-20 ph. Để hiện hình được rõ cần chú ý : dùng mật độ dòng điện nhỏ; nồng độ keo và phenol không quá lớn (vì sẽ làm mờ hoa văn), nhưng cũng không được quá nhỏ (vì sẽ dễ sinh cây, nhất là lúc mật độ dòng điện lớn); nồng độ thiếc không nên quá thấp (vì sẽ chậm hiện hình).

Sau khi rửa sạch, sấy khô, cần phủ một lớp sơn không màu hay có màu nhưng phải trong suốt và không bị biến màu theo thời gian.

9.5.4. Nhuộm màu cho lớp mạ thiếc

Để tăng vẻ đẹp và tính đa dạng cho lớp mạ thiếc có thể nhuộm màu điện hóa bằng dung dịch gồm : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 125-150 g/l, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10 - 15 g/l, nhiệt độ 40 - 50 °C, $D_c = 0,005 - 0,01 \text{ A/dm}^2$.

Trong quá trình nhuộm màng dày dần lên đồng thời màu sắc của nó cũng thay đổi theo thành một phổ màu từ nâu → tím → lam → lục nhạt → vàng → cam → đỏ → lục sẫm → hồng. Muốn có màu nào thì chọn thời gian và chiều dày màng tương ứng. Lưu ý : mật độ dòng điện ảnh hưởng nhiều đến thời gian nhuộm và tốc độ tạo màng, tốt nhất là dùng ắc quy làm nguồn cấp điện. Để màu được đồng nhất trên thiếc đã tạo vân hoa nên dùng mật độ dòng điện cao 0,1-0,2 A/dm^2 trong 1,5-2 ph đầu tiên, nếu không sẽ sinh nhiều màu sắc sỗ.

9.6. BÓC LỚP MẠ THIẾC HỒNG

Bóc lớp mạ thiếc trên nền thép bằng cách :

- Hòa tan anot trong NaOH 5- 10%, ở 60-70 °C, $D_a = 5-10 \text{ A/dm}^2$;
- Hòa tan hóa học trong dung dịch axit metanitrobenzonic 25 g/l, NaOH 50 g/l, nhiệt độ 70-75 °C, 1h hòa tan được 3-5 μm ;
- Hòa tan hóa học trong dung dịch HCl (1,17) 1 lit, antimon oxyt 12 g, nước 125 ml, nhiệt độ phòng;

Bóc lớp mạ thiếc trên nền Al bằng cách hòa tan trong HNO_3 50%.

Bóc lớp mạ thiếc trên nền đồng và đồng thau bằng cách :

- Hòa tan hóa học trong dung dịch FeCl_3 75-105 g/l, axit axetic (56%) 308-462 ml/l, CuSO_4 134-158 g/l, nhiệt độ phòng;
- Hòa tan hóa học trong $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 100 g/l, H_2SO_4 100 g/l, ở 75 °C ;
- Hòa tan hóa học bằng chế phẩm mới Udystrip 402 cho lớp mạ thiếc trên nền thép, nền đồng, nền thau được giới thiệu ở mục 11.5.

Chương 10

MA CHÌ

Chì kim loại (Pb) có màu xám xanh, mềm và rất dẻo. Nhiệt độ nóng chảy 327°C ; độ cứng lớp mạ chì 60-90 MPa; trọng lượng riêng $11,34\text{ g/cm}^3$; điện trở riêng $0,21 \cdot 10^{-6}\ \Omega\cdot\text{m}$. Trong không khí bề mặt chì mau chóng bị mờ xỉn do tạo thành lớp màng mỏng chì oxít có tác dụng bảo vệ nó không bị oxy hóa tiếp. Trong nước cứng bề mặt chì cũng tạo thành màng bảo vệ không cho nó tan ra. Nhưng trong nước mềm chì bị hòa tan, gây ô nhiễm nước. Vì vậy không được dùng chì để làm ống hay bình chứa nước ăn.

Chì không tan trong axit loãng HCl hay H_2SO_4 vì tạo thành các muối không tan PbCl_2 hay PbSO_4 , có tác dụng bảo vệ nó. Chì bền trong không khí có H_2S , SO_2 , hơi H_2SO_4 . Nhưng chì bị hòa tan trong axit đặc HCl hay H_2SO_4 khi đun nóng đến $180 - 200^{\circ}\text{C}$. Chì hòa tan mạnh trong HNO_3 , trong các axit hữu cơ, nhất là axit axetic, trong kiềm.

Điện thế tiêu chuẩn của chì Pb/Pb^{2+} là $0,126\text{ V}$, nên lớp mạ chì là catot so với sắt và chỉ bảo vệ được sắt thép khỏi ăn mòn khi lớp mạ chì đủ dày để không còn lỗ thủng. Lớp mạ chì được dùng để bảo vệ thiết bị chống lại tác dụng của H_2SO_4 và của không khí có chứa SO_2 và H_2S ; để chống tia X; để bảo vệ các móc treo khi tẩy bóng điện hóa cho kim loại trong axit sunfuric, cromic và photphoric; để chế tạo các anot phụ trong mạ crom,...

Lớp mạ chì (cũng như hợp kim của chì) có độ chịu mài mòn rất cao, hệ số ma sát khô khi chì trượt trên thép rất bé ($0,05-0,06$), nên được dùng cho các bộ đôi làm việc ma sát khô trong không khí, trong chân không và trong nhiều môi trường xâm thực mạnh. Sản phẩm mài mòn của chì không rời rạc và rơi ra mà dính bám lên chi tiết cặp đôi với nó và có tác dụng bôi trơn giữa chúng. Lớp mạ chì bám tốt trên nền đồng và hợp kim đồng, còn trên nền thép làm ổ trục thì phải mạ lót nền trước khi mạ chì lên.

Chiều dày δ lớp mạ chì có thể chọn từ 3 đến $2000\ \mu\text{m}$; khi chọn chiều dày nên lưu ý lấy đôi thêm vì chì mềm dễ bị vệt, bẹp khi va đập. Chiều dày δ của lớp mạ chì tính gần đúng theo công thức sau:

$$\delta = 33 H.t.D_c, \quad \mu\text{m}, \quad (10.1)$$

trong đó H - hiệu suất dòng điện, %;

t - thời gian mạ , h;

D_c - mật độ dòng điện , A/dm².

Chì có thể mạ từ nhiều loại dung dịch khác nhau, nhưng thông dụng nhất là dung dịch floborat, flosilicat, phenolsunfonat, ngoài ra còn dùng dung dịch tatrat, sunfamat ,... Nói chung các dung dịch mạ chì đều có phân cực catot bé nên lớp mạ thô, dễ sinh cây, để được lớp mạ chắc, mịn hơn phải cho vào dung dịch các chất hoạt động bề mặt như keo da, glyxerin, nhựa thông, hay các chất hữu cơ khác.

10.1. MẠ CHÌ TỪ DUNG DỊCH FLOBORAT

Dung dịch floborat mạ chì, so với dung dịch flosilicat, cho lớp mạ mịn, chắc, dễ bám lên thép hơn; dung dịch bền, khó bị phân hủy hơn nhưng lại đắt hơn.

Bảng 10.1 trình bày thành phần dung dịch floborat mạ chì .

Bảng 10.1. *Dung dịch floborat mạ chì*

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số			
	1	2	3	4
Pb(BF ₄) ₂	125-200	180-200	220	440
HBFe ₄ tự do	40-60	40-45	30	60
H ₃ BO ₃ tự do	10-30	< 30	13,3	26,6
Keo động vật	0,5-1,0	0,5-1,0	0,2	0,2
hay pepton	-	-	0,2-1,0	0,2-1,0
Nhiệt độ, °C	15-30	15-25	25-40	25-40
D_c , A/dm ²	0,5-2,0	2	2	3
Hiệu suất dòng điện , %	100	100	100	100

Pb(BF₄)₂ là cấu tử chính, được điều chế từ cacbonat kiềm của chì và axit floboric.

HBFe₄ dư (tự do) làm giảm chì ở dạng Pb²⁺, nhằm tăng phân cực catot để thu được lớp mạ có cấu trúc nhỏ mịn hơn, dùng được mật độ dòng điện cao hơn, tránh dung dịch bị thủy phân và tăng độ dẫn điện cho dung dịch.

H₃BO₃ dư giữ cho dung dịch không sinh mùn cặn PbF₂ và làm việc được ổn định.

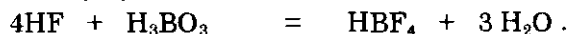
Chất hoạt động bề mặt (keo động vật hay pepton) cho lớp mạ mịn, sáng, chống sinh cây.

Mật độ dòng điện nên dùng thấp đối với các vật có khe, lỗ, rãnh, lỗi lõm để được lớp mạ tốt, đều, không sinh cây, nên mạ mỏng (< 25 μm) trong các dung dịch 1, 2 và 3. Khi cần mạ dày (≤ 1,25 mm) phải gia công bề mặt trước

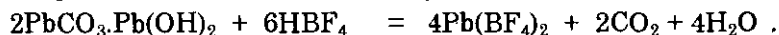
khi mạ bằng phun cát và dùng dung dịch 4. Khi cần mạ rất dày, như trong tình luyện chì chẳng hạn, cần phải tăng thêm lượng HBF_4 tự do cao hơn nữa.

Hiệu suất dòng điện catot và anot xấp xỉ nhau và bằng 100%, cho nên tỷ lệ diện tích giữa anot và catot tất phải là 1/1 để giữ cho nồng độ dung dịch không bị biến động.

Pha chế dung dịch : Đầu tiên chế HBF_4 :



Tiếp đó điều chế $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ theo phản ứng :



Cũng có thể dùng chì oxyt để pha chế dung dịch này. Chúng được nghiền nhỏ rồi cho vào dung dịch axit HBF_4 . Vì các hợp chất chì chỉ dễ tan khi nó mới được điều chế, nên tốt nhất là đầu tiên chuyển chì vào dạng nitrat rồi dùng Na_2CO_3 để kết tủa chúng. Sau khi hòa tan xong, để lắng rồi gạn vào bể mạ. Thêm nước đến thể tích đã định, thêm chất hoạt động bề mặt, mạ xử lý (vài ba giờ) đến khi đạt yêu cầu trước khi đưa vào khai thác.

Cần tính toán dùng thêm lượng HF và H_3BO_3 để đảm bảo có đủ lượng HBF_4 tự do và H_3BO_3 dư theo yêu cầu của dung dịch cần pha.

Nước dùng pha chế dung dịch phải có hàm lượng sunfat và clo thấp để tránh sinh kết tủa.

Hiện nay các *chế phẩm bán sẵn* dùng để mạ chì thuộc loại này là một hỗn hợp rắn có đầy đủ các chất và đúng tỷ lệ cần thiết, mua về chỉ cần pha vào nước là được dung dịch mạ ngay.

10.2. MẠ CHÌ TỪ DUNG DỊCH FLOSILICAT

Dung dịch flosilicat tuy dễ bị thủy phân, khó mạ trực tiếp lên sắt thép, cho lớp mạ thô ,... nhưng rẻ hơn dung dịch floborat nên vẫn được dùng nhiều trong công nghiệp, nhất là trong điện tinh luyện chì. Để tăng độ gắn bám của lớp mạ chì lên sắt thép cần phải mạ lót một lớp đồng mỏng.

Cấu tử chính của dung dịch này là chì flosilicat PbSiF_6 , H_2SiF_6 tự do và H_3BO_3 .

Nồng độ của chì trong dung dịch có thể dao động trong một giới hạn rộng vẫn không ảnh hưởng gì nhiều đến chất lượng lớp mạ.

Nồng độ axit flosilic tự do trong dung dịch phải khống chế đúng quy định. Thừa H_2SiF_6 khí hydro thoát ra trên catot mạnh, làm giảm hiệu suất dòng điện. Thiếu H_2SiF_6 dung dịch dễ bị thủy phân thành HF là khí khá độc, làm ô nhiễm môi trường.

Axit boric H_3BO_3 cho vào dung dịch sẽ tạo điều kiện sinh ra keo silic làm tăng chất lượng lớp mạ.

Chất hoạt động bề mặt thường dùng là gelatin, keo động vật ,... có tác dụng cho lớp mạ mịn, chống sinh cây nhất là khi dùng mật độ dòng điện lớn và mạ dày. Khi quá dư chất keo lớp mạ sẽ tối.

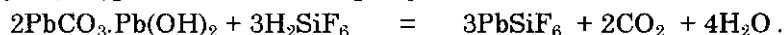
Bảng 10.2. Dung dịch flosilicat mạ chì

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số		
	1	2	3
PbSiF ₆	80-150	90-250	300
H ₂ SiF ₆ tự do	20-35	15-70	13-20
H ₃ BO ₃	5-6	5	-
Keo động vật	0,5-1,0	1	5,4
Nhiệt độ, °C	phòng	18-40	35-40
D _c , A/dm ²	1,0-1,2	1-2	0,5-8
D _a , A/dm ²	-	-	0,5-3
Hiệu suất dòng điện, %	-	90-95	~100

Mật độ dòng điện cho phép phụ thuộc vào nồng độ chì : nồng độ chì càng lớn càng có khả năng dùng mật độ dòng điện cao. Tuy nhiên ở mật độ dòng điện cao dung dịch dễ bị thủy phân hơn. Khả năng phân bố của dung dịch này tương đương với khả năng phân bố của dung dịch florobat.

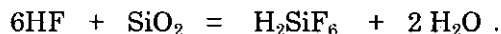
Thành phần dung dịch trình bày trong bảng 10.2 .

Pha chế dung dịch : Chì florobat được chế từ cacbonat kiềm của chì 2PbCO₃.Pb(OH)₂ và axit flosilic H₂SiF₆:



Axit flosilic H₂SiF₆ là sản phẩm phụ trong sản xuất supephotphat, có bán sẵn, nhưng nồng độ thấp (dưới 37%), vì thế muốn có dung dịch mạ chứa lượng chì lớn phải tự chế lấy H₂SiF₆:

H₂SiF₆ được tạo thành từ axit flohydric và silic oxyt:



Cách làm : Cho HF lọc chảy qua hai lớp thạch anh : lớp đầu gồm các mảnh to đến 0,5 cm, lớp cuối gồm các mảnh vụn hơn. Khi đó nhiệt tỏa ra rất nhiều, cần làm mát bằng nước đá, nếu không sẽ sinh khí HF bay ra.

Sau đó tách dung dịch PbSiF₆ thu được cho vào bể, thêm các cấu tử còn lại và mạ xử lý.

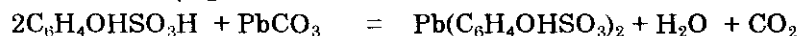
10.3. MẠ CHÌ TỪ DUNG DỊCH PHENOLSUNFONAT

Thành phần dung dịch gồm :

$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHSO}_3)_2$	170 - 180 g/l
$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHSO}_3\text{H}$	20 - 25
Keo động vật	0,4 - 0,5
Nhiệt độ	18 - 60 °C
D_c	0,5 - 1,0 A/dm ²
Hiệu suất dòng điện	90 - 95 %

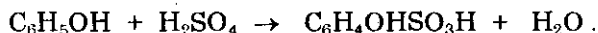
Dung dịch cho lớp mạ sáng, gắn bám tốt với nền.

Pha chế dung dịch : Chế dung dịch này bằng cách cho axit phenolsulfonic tác dụng với chì cacbonat:



Dung dịch thu được để lắng, gạn vào bể thêm lượng axit dư $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHSO}_3\text{H}$, thêm nước đến thể tích đã định, thêm phụ gia.

Axit $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHSO}_3\text{H}$ được điều chế như sau: Phenol đun nóng đến 45 °C trong bình phản ứng, thêm từ từ từng ít một axit sunfuric đặc (có lượng dư) vào, khuấy liên tục. Khi đã hết axit, nâng nhiệt độ lên 100 - 110 °C, duy trì ở nhiệt độ này trong 24 h và không ngừng khuấy để phản ứng sau xảy ra được triệt để:



Sản phẩm phản ứng tốt phải trong suốt, màu nước chè nhạt. Lượng axit H_2SO_4 dư cần được trung hòa bằng đá phan.

10.4. MẠ CHÌ TỪ DUNG DỊCH SUNFAMAT

Dung dịch gồm chì sunfamat $\text{Pb}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ và axit sunfamic tự do HSO_3NH_2 , cả hai đều là chất rắn dễ tan.

Dung dịch sunfamat khá ổn định nếu vận hành đúng chế độ kỹ thuật. Khi để pH xuống quá thấp hoặc nhiệt độ lên quá cao thì dung dịch bị thủy phân và tạo thành amon, bisunfat và chì sunfat kết tủa. Các tạp chất Bi, Sb, Ag, As rất ít tan trong dung dịch sunfamat, cho nên dung dịch này dùng để điện tinh luyện chì rất có lợi. Nên dùng nồng độ cao để tạo điều kiện tăng mật độ dòng điện, thường dùng nồng độ chì từ 110 đến 165 g/l và pH khoảng 1,5. Phụ gia cetyltrimetylamon bromit đôi khi được dùng với liều lượng 2 - 15 g/l để được lớp mạ chì (và hợp kim chì) mịn, bóng. Thành phần dung dịch và chế độ mạ như bảng 10.3. Tỷ lệ diện tích $S_a/S_c = 1/1$. Điện trở riêng dung dịch : 8,5 Ω.cm. Chỉ cần duy trì đúng nồng độ phụ gia sẽ được chất lượng lớp mạ đạt yêu cầu. Điều chỉnh pH bằng axit sunfamic và amoniac. Nồng độ chì kiểm tra bằng phù kế hay thí nghiệm trong bình Hull.

Bảng 10.3. *Dung dịch sunfamat mạ chì*

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số :		
	1	2	3
Chì (kim loại)	140	54	80
Axit sunfamic tự do	-	50	100
pH	1,5	-	1,5
Nhiệt độ, °C	24-50	24-50	24-50
D_c , A/dm ²	0,5-4	0,5-4	0,5-4
Hiệu suất dòng điện, %	~100	~100	~100

10.5. MẠ CHÌ TRONG DUNG DỊCH KIỀM

Trong dung dịch kiềm chì tồn tại ở dạng natri hoặc kali plumbat. Sự phân ly diễn ra tương tự như trong dung dịch zincat, tức là $Pb(OH)_4^{2-}$ phân ly để cho chì phóng điện trên catot. Vì độ hòa tan của các plumbat rất bé nên phải điện phân ở nhiệt độ cao.

Dung dịch không dùng phụ gia sẽ cho lớp mạ "cây". Cho thiếc ở dạng stanat vào dung dịch sẽ khắc phục được hiện tượng này. Glyxerin làm tăng khá nhiều độ hòa tan của chì, do tạo thành glyxerat dễ tan. Glyxerin còn làm tăng độ hòa tan cho anot. Trong dung dịch mạ này nếu dùng $D_c = 0,5$ A/dm² có thể đắp dày đến 1200 μm .

Thành phần dung dịch và chế độ mạ như sau :

Pb (tính ra kim loại)	80 - 100 g/l
NaOH	140 - 180 g/l
Sn (ở dạng stanat)	0,3 - 1,0 g/l
Glyxerin	50 - 60 g/l
Nhiệt độ	20 - 60 °C
D_c	0,5 - 2,0 A/dm ²

Hiệu suất dòng điện anot và catot đều bằng 100 %.

Anot phải dùng loại chì có độ sạch cao.

Để lớp mạ gắn bám chắc với nền cần phải mạ lót đồng hay kẽm dày 0,2 - 0,5 μm .

Trong dung dịch kiềm này cũng có hiện tượng cacbonat hóa do tương tác giữa CO_2 với NaOH. Cách loại bỏ cacbonat dư tiến hành như đã nói ở mạ kẽm xyanua.

Pha chế dung dịch : Dung dịch kiềm có thể pha chế theo phương pháp

hóa học hay điện hóa. Trong phương pháp hóa học người ta hòa tan chì hydroxyt mới chế vào dung dịch NaOH hoặc KOH ở 80 °C . Trong phương pháp điện hóa, hòa tan anot kim loại chì bằng dung dịch kiềm ở 60 °C. Catot thép đặt trong khoang có màng xốp ngăn cách để ion chì nằm lại dung dịch, không bị kết tủa lại trên catot.

Chú ý : Tất cả các dung dịch mạ chì phải được pha chế trong điều kiện thông gió và an toàn lao động tốt, bởi vì các dung dịch của mọi hợp chất chì cũng như các axit HF, HBF₄, H₂SiF₆,... đều độc hại .

Chương 11

MẠ ĐỒNG

Đồng (Cu) là kim loại dẻo, dễ đánh bóng. Trọng lượng riêng (γ) ở 20 °C là 8,96 g/cm³, trọng lượng nguyên tử 63,54, nhiệt độ nóng chảy 1083 °C, điện trở riêng ở 20 °C là $1,68 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$.

Trong các hợp chất hóa học đồng có hóa trị một hay hóa trị hai. Dương lượng điện hóa của đồng hóa trị một là 2,372 g/ Ah, của đồng hóa trị hai là 1,186 g/Ah. Điện thế tiêu chuẩn của Cu/Cu²⁺ bằng +0,34 V, của Cu/Cu⁺ bằng +0,52 V.

Trong không khí ẩm, có mặt các chất xâm thực, đồng dễ bị oxy hóa. Không khí lẫn các hợp chất của lưu huỳnh, đồng nhanh chóng bị phủ kín lớp CuS xám hoặc nâu sẫm. Bị tác dụng của hơi ẩm và axit cacbonic đồng dần dần được phủ lớp cacbonat màu xanh.

Đồng hòa tan mạnh trong axit nitric, chậm hơn trong axit cromic. Axit sunfuric đặc, nóng phản ứng mạnh với đồng. Nhưng trong axit sunfuric loãng và trong axit clohydric hầu như không tác dụng với đồng; tuy nhiên nếu có mặt oxy hay chất oxy hóa thì tốc độ ăn mòn trở nên đáng kể. Đồng không bền trong amoniac, trong các chất kiềm khác, đồng nhanh chóng bị đen, nhưng hòa tan rất chậm.

Đồng có điện thế dương hơn sắt, nên nó là lớp mạ catot đối với sắt thép (cũng như với kẽm, hợp kim kẽm,...) . Vì thế lớp mạ đồng không thể bảo vệ bề mặt các kim loại này khỏi ăn mòn điện hóa được, mà chỉ bảo vệ chúng một cách cơ học, tức là khi lớp mạ không có lỗ thủng, lỗ xộp mà thôi. Nếu có lỗ thủng trong lớp mạ đồng thì trong không khí ẩm tại đó lập tức hình thành một vi pin ăn mòn Cu-Fe, trong đó sắt thép (kim loại nền) là anot hòa tan và quá trình ăn mòn xảy ra rất mạnh.

Vì những lý do trên, nên một khi muốn dùng lớp mạ đồng một cách độc lập như mọi lớp mạ bảo vệ - trang sức khác nhất thiết phải qua các khâu gia công, xử lý, hoàn thiện. Ví dụ, các mặt hàng mỹ nghệ, điêu khắc, ... sau khi mạ đồng xong phải cromat hóa, oxy hóa, nhuộm màu vàng kim, màu nâu, màu đen ... bằng phương pháp hóa học hay điện hóa, rồi phủ sơn không màu ra ngoài.

Lớp mạ đồng dễ đánh bóng đạt đến độ bóng rất cao, lại gắn bám tốt với nhiều kim loại khác như Ni, Cr, Ag, ... cho nên đồng thường được dùng làm lớp

mạ lót cho nhiều lớp mạ khác. Lớp mạ đồng còn được dùng để chống thấm cacbon cục bộ cho các chi tiết máy khi nhiệt luyện. Mạ đồng cũng được dùng trong kỹ thuật in làm con chữ, mạ trục in lõm, mạ chép hình, ...

Chiều dày lớp mạ đồng chọn như sau :

- Mạ lót dưới lớp nền hay crom	6-30 μm
- Mạ chống thấm than cục bộ cho tiết máy	48-50 μm
- Mạ chế tạo bimetal dùng để dẫn điện	10-70 μm
- Mạ lên kim loại đen để dễ hàn	6-30 μm
- Mạ trục in lõm	~ 3000 μm
- Mạ phục hồi	đến 3000 μm
- Mạ chép hình nghệ thuật	trên 1000 μm .

11.1. MẠ ĐỒNG TRONG CÁC DUNG DỊCH AXIT

Dung dịch axit để mạ đồng gồm các dung dịch sunfat, floborat, nitrat, flosilicat, sunfamat và clorua. Chúng đều có thành phần đơn giản, làm việc ổn định, dùng được mật độ dòng điện cao, nhất là khi tăng nhiệt độ và khuấy mạnh dung dịch. Hiệu suất dòng điện cao, xấp xỉ 100%.

Thành phần chủ yếu của các dung dịch axit là muối đồng và các axit tương ứng. Khi mạ, ion Cu^{2+} phóng điện trên catot ở điện thế khá dương và ít thay đổi khi tăng hay giảm mật độ dòng điện (tức độ phân cực catot bé), vì vậy chúng thường cho lớp mạ có cấu trúc tinh thể thô, to, nhưng lớp mạ kín, chắc sít.

Nhược điểm chung của các dung dịch axit là *khả năng phân bố thấp* nên chỉ mạ cho vật có hình dạng đơn giản, và đặc biệt là *không thể mạ trực tiếp lên nền gang, thép, hợp kim kẽm* và các kim loại khác có điện thế âm hơn đồng. Bởi vì khi nhúng các kim loại này vào bể mạ đồng axit lập tức kim loại nền sẽ đẩy ion đồng ra khỏi muối của nó và giải phóng thành lớp đồng kim loại phủ kín khắp mặt kim loại nền, ngay khi chưa kịp nối với dòng điện ngoài, nhưng tiếc thay lớp đồng thu được do tiếp xúc này lại rất tồi, xốp, nhiều lỗ hổng, bám rất kém với nền. Vì vậy trước khi mạ đồng từ dung dịch axit, các vật bằng sắt thép, kẽm, hợp kim kẽm, ... cần phải mạ trước (mạ lót) một lớp nền mỏng (1-5 μm) hay lớp đồng mỏng (2-4 μm) từ dung dịch xyanua, sau đó rửa sạch rồi mới mạ đồng axit.

Chiều dày δ lớp đồng mạ từ các dung dịch axit tính gần đúng theo công thức sau :

$$\delta = 13.H.t.D_c \quad , \quad \mu\text{m} \quad , \quad (11.1)$$

trong đó H - hiệu suất dòng điện, (dung dịch sunfat thường $H = 1$), % ;
 t - thời gian mạ , h;

D_c - mật độ dòng điện, A/dm².

Công thức này cũng dùng để tính chiều dày lớp đồng mạ từ các dung dịch phức phi xyanua khác, nhưng H thường khác 1).

11.1.1. Mạ đồng từ dung dịch sunfat

Cấu tử chính của dung dịch sunfat chỉ có CuSO₄ và H₂SO₄. Ngoài ra còn dùng thêm phụ gia là chất hoạt động bề mặt hay chất bóng.

Độ dẫn điện của dung dịch CuSO₄ trung hòa khá thấp, vì vậy phải thêm axit sunfuric vào để tăng độ dẫn điện cho dung dịch mạ. Bảng 11.1 cho thấy ảnh hưởng của nồng độ H₂SO₄ đến độ dẫn điện của dung dịch mạ.

Hiệu suất dòng điện của đồng xấp xỉ 100%, vì trong điều kiện này hydro không thoát ra được trên catot.

Tăng độ axit của dung dịch sẽ làm giảm độ hòa tan của CuSO₄, do đó dẫn đến giảm ngưỡng mật độ dòng điện cho lớp mạ tốt. Để tăng nồng độ ion đồng trong lớp sát catot cần phải khuấy dung dịch: lúc đó có thể tăng độ axit của dung dịch lên. Khuấy càng mạnh thì nồng độ axit càng phải lớn. Độ axit cao dễ cho lớp mạ mịn đẹp hơn. Tăng nhiệt độ tuy có làm tăng độ hòa tan của CuSO₄ nhưng cũng chỉ nên duy trì từ 30-35 °C trở xuống để đảm bảo chất lượng cho lớp mạ.

Bảng 11.1. *A'nh hưởng của nồng độ H₂SO₄ đến độ dẫn điện riêng của dung dịch, tại 25 °C*

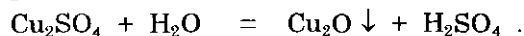
Nồng độ (g/l)	Độ dẫn điện riêng ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) khi nồng độ (g/100cm ³) H ₂ SO ₄ tự do				
CuSO ₄ ·5 H ₂ O	0	5	10	15	20
0	-	0,2165	0,4069	0,5559	0,6684
50	0,0148	0,1977	0,3714	0,5123	0,6195
100	0,0252	0,1868	0,3480	0,4819	0,5729
150	0,0333	0,1772	0,3214	0,4392	0,5256
200	0,0402	0,1750	0,3017	0,4087	0,4852

Trong khi mạ, điều đáng lưu ý là *ảnh hưởng của ion đồng hóa trị 1* đến quá trình mạ và chất lượng lớp mạ như sau: tại vùng sát anot ngoài ion Cu²⁺ trong dung dịch còn có một lượng rất nhỏ ion Cu⁺ được sinh ra do phản ứng:



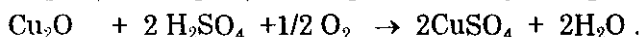
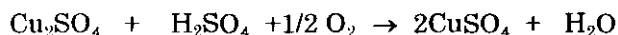
Khi Cu⁺ trong dung dịch đã tích tụ đủ lớn thì cân bằng phản ứng trên dịch về bên trái và đồng kim loại sinh ra ở dạng hạt rắn, lơ lửng.

Khi dung dịch không đủ axit, Cu^+ ở dạng muối sunfat sẽ bị thủy phân sinh ra $\text{Cu}(\text{OH})$ hay Cu_2O :



Kết quả là dung dịch bị bẩn bởi các hạt rắn lơ lửng Cu và Cu_2O , chúng lẫn vào kết tủa catot làm cho lớp mạ bị tối, nhám, hay tối, bẩn.

Nếu dung dịch đủ H_2SO_4 sẽ tạo điều kiện oxy hóa Cu^+ thành Cu^{2+} , nhất là khi khuấy dung dịch bằng không khí nén :



Bảng 11.2. Các dung dịch mạ đồng sunfat

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số			
	1	2	3	4
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200-250	180-240	240-250	150-250
H_2SO_4	35-70	45-60	40-60	50-70
Dextrin sunfo hóa	-	-	-	0,8-1,0
Sunfurol -8	-	-	-	0,1-0,2
Chất bóng B-7211	3-5 ml/l	-	-	-
Chất bóng UBAC 1A	-	1,5-2,5	-	-
Chất bóng LTI Avangard	-	-	1-10	-
Ion Cl^-	30-75mg/l	28-80mg/l	30-60	-
Nhiệt độ, °C	18-30	24-40	15-25	25-48
D_c , A/dm ²	2-7	3-6	2-6	< 8
D_a , A/dm ²	< 2,5	1,5-3	-	-

Vậy H_2SO_4 rất cần thiết trong việc khắc phục sự tích tụ của Cu^+ và sự thủy phân của muối đồng hóa trị 1.

Phụ gia trong dung dịch đồng sunfat thường dùng là chất hoạt động bề mặt và chất bóng. Chất hoạt động bề mặt thông dụng là dextrin (< 1 g/l) và phenol hay dẫn suất của nó (1-10 g/l), chúng có tác dụng cho lớp mạ mịn, sáng, tránh sinh u bướu, sần sùi trên góc, cạnh hay chỗ lỗi của vật mạ. Chất bóng cho mạ đồng sunfat hiện nay có khá nhiều trên thị trường, cần chọn chất nào ít gây ứng suất nội nhất.

Bảng 11.2 giới thiệu một số dung dịch mạ đồng sunfat. Dung dịch 1 cho lớp mạ bóng, khả năng phân bố và khả năng ăn sâu tương đối tốt. Dung dịch 2 cho lớp mạ bóng cao và đều, ứng suất nội thấp. Dung dịch 3 cho lớp mạ bóng. Dung dịch 4 cho lớp mạ mờ.

Khi mạ ở mật độ dòng điện cao phải khuấy dung dịch bằng khí nén sạch. Ion Cl^- trong giới hạn quy định có tác dụng trợ bóng, nếu thấp quá sẽ

giảm độ bóng và cháy tại các chỗ lỗi, mũi nhọn; còn nếu lớn quá quy định sẽ dễ sinh vết sọc trên lớp mạ. Lưu ý trong nước thường có sẵn ion Cl^- , cần phải kể đến lượng ion này khi pha chế, điều chỉnh.

Tạp chất có hại đối với dung dịch đồng sunfat là asen, antimon, mangan anốt, các chất hữu cơ tạo keo.

Anốt trong bể mạ bóng nên dùng loại có 0,03-0,06% P khi làm việc không sinh mangan anốt. Các bể mạ mờ dùng anốt có độ sạch cao (Cu 99,9%), tạp chất không được quá 0,1%. Các hạt cặn gây nhám cho lớp mạ. Nên bao anốt bằng vải polypropylen để giữ mangan anốt lại. Cần lọc liên tục trong khi mạ để loại bỏ cặn bẩn.

Công nghệ mới hiện nay dùng anốt đồng dạng mảnh vuông, viên dẹt, như đồng xu hoặc khuy áo, có kích thước cỡ 25x25x10 mm. Các anốt này được chắt vào giỏ anốt và lồng vào túi vải bên hóa rồi treo vào bể mạ. Giỏ anốt có nhiệm vụ dẫn điện vào các mảnh anốt nhưng trơ trong dung dịch đó, nghĩa là không bị hòa tan anốt. Vật liệu giỏ anốt bằng titan nếu dùng cho bể mạ axit; đối với bể xyanua dùng vật liệu giỏ bằng thép không rỉ. Riêng mặt giỏ có thể thay bằng tấm chất dẻo PVC có khoan lỗ, gắn vào khung giỏ bằng titan hay thép không rỉ. Loại anốt mới này có các ưu điểm sau:

- Diện tích anốt tăng lên rất nhiều, do đó dễ tránh được nguy cơ thụ động anốt;

- Trong quá trình sử dụng, anốt mòn và nhỏ dần, chỉ cần bổ sung thêm anốt cho đầy giỏ kịp thời là luôn giữ được diện tích anốt không đổi;

- Anốt được tận dụng tối đa, không có mẫu vụn bỏ đi.

11.1.2. Mạ đồng từ dung dịch floborat

Dung dịch này, cũng giống như dung dịch sunfat, có độ bền cao, lớp mạ kín chắc; khả năng phân bố thấp, chỉ mạ cho các vật có hình dạng đơn giản. Nhưng độ hòa tan của đồng floborat lớn, nên cho phép dùng mật độ dòng điện cao. Cũng như các dung dịch axit khác, dung dịch đồng floborat không thể mạ trực tiếp lên sắt thép, hợp kim kẽm được, mà cần phải mạ lót kẽm hay đồng từ dung dịch xyanua trước khi mạ trong dung dịch này.

Bảng 11.3 trình bày một số dung dịch floborat mạ đồng.

Các dung dịch này có ưu điểm là anốt tan ít tạo mangan. Nâng cao nồng độ và khuấy dung dịch cho phép tăng ngưỡng trên của mật độ dòng điện catốt.

Pha chế dung dịch cũng tiến hành tương tự như các dung dịch floborat khác: hòa tan H_3BO_3 vào axit HF (25%) trong bể nhựa, khuấy cho tan hết; thêm đồng cacbonat mới chế vào sẽ được $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$. Thêm HF và H_3BO_3 cho đủ lượng dư quy định. Đồng cacbonat điều chế bằng cách hỗn hợp các dung dịch đồng sunfat với natri cacbonat.

Bảng 11.3. Dung dịch floborat mạ đồng

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ.	Dung dịch số		
	1	2	3
Đồng floborat $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	35-40	220-230	450
Axit floboric HBF	15-18	2-3	30
Axit boric H_3BO_3	15-20	15-16	30
Nhiệt độ, $^{\circ}\text{C}$	15-25	60-70	20-40
D_c , A/dm^2	< 10	25-50	< 40
pH	1	1,2-1,7	0,2-0,6
Hiệu suất dòng điện, %	99-100	99-100	-

Kiểm tra dung dịch bằng cách đo tỷ trọng và đo pH của nó. Điều chỉnh dung dịch bằng cách thêm đồng cacbonat hay natri cacbonat để nâng cao pH; hoặc thêm HBF để giảm bớt pH.

11.2. MẠ ĐỒNG TỪ CÁC DUNG DỊCH PHỨC CHẤT

Dung dịch phức mạ đồng thường có môi trường kiềm, đó là các dung dịch xyanua, pyrophotphat, etylendiamin, ... đồng nằm trong ion phức, thường là phức bền hoặc rất bền, nên khi phóng điện trên catot đòi hỏi nhiều năng lượng hơn, tức phân cực catot lớn. Do đó lớp mạ thu được có tính thể nhỏ mịn, phủ kín đều trên các vật có hình thù phức tạp; đặc biệt là mạ trực tiếp được trên nền sắt thép, kẽm, hợp kim kẽm, ... không còn hiện tượng thoát đồng tiếp xúc như trong các dung dịch axit nữa. Nhưng các dung dịch phức có hiệu suất dòng điện thấp, ngưỡng mật độ dòng điện cho phép thấp, nên tốc độ mạ chậm.

11.2.1. Mạ đồng từ dung dịch xyanua

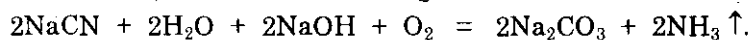
Trong dung dịch xyanua, đồng có hóa trị +1, tồn tại ở dạng ion phức $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$; độ phân ly của ion phức này rất bé nên hoạt độ của ion Cu^+ rất nhỏ, chính vì vậy mà điện thế phóng điện của đồng trở nên rất âm so với dung dịch sunfat. Nồng độ xyanua tự do dùng càng nhiều và mật độ dòng điện catot càng lớn thì điện thế phóng điện của đồng càng dịch nhiều về phía âm nên lớp mạ thu được càng mịn, chắc và khả năng phân bố càng lớn (lớp mạ dày đều ở mọi nơi). Nhưng mạ trong điều kiện đó hiệu suất dòng điện catot sẽ rất thấp, thậm chí bằng không; để khắc phục phải giảm bớt mật độ dòng điện, đồng thời tăng nhiệt độ dung dịch lên.

Nồng độ xyanua cũng ảnh hưởng nhiều đến quá trình anot : xyanua tự do lớn, anot dễ tan; thiếu xyanua tự do, anot sẽ bị thụ động. Lúc đó anot rất khó tan và ưu tiên tan thành ion đồng hóa trị +2 có màu xanh, kết bám lên anot ở dạng hydrat không tan; khí oxy thoát ra mạnh.

Vậy quá trình catot và quá trình anot có những yêu cầu trái ngược nhau về nồng độ xyanua tự do. Đối với catot chỉ cần nồng độ xyanua tự do tối thiểu, còn đối với anot lại cần nồng độ xyanua tự do tối đa. Do đó cần thường xuyên điều chỉnh để duy trì nồng độ xyanua tự do luôn ở mức thích hợp nhất.

Cấu tử chính của dung dịch là phức đồng xyanua và natri xyanua tự do. Phức đồng xyanua $\text{NaCu}(\text{CN})_2$ được sinh ra khi pha chế dung dịch giữa CuCN với NaCN . Tỷ lượng CuCN càng lớn càng dùng được mật độ dòng điện lớn, nhưng đồng thời cũng làm giảm các ưu thế của dung dịch này xuống. Trong quá trình làm việc nồng độ đồng có xu hướng giảm dần do anot hòa tan không bù đủ. Nếu không bổ sung kịp thời, lớp mạ sẽ bị xốp và phải giảm dần mật độ dòng điện catot, tốc độ mạ chậm dần.

Nồng độ cyanua tự do trong dung dịch cũng có xu hướng giảm dần do oxy sinh ra trên anot sẽ oxy hóa nó, do tác dụng với khí cacbonic trong không khí thành cacbonat, nhất là khi đun nóng :



Cacbonat lúc còn ít có tác dụng tăng độ dẫn điện cho dung dịch. Nhưng khi đã tích lũy đến hơn 70 g/l và nhất là khi gần 140 g/l, anot sẽ bị thụ động, hiệu suất dòng điện giảm, mật độ dòng điện cho phép giảm và lớp mạ bị xốp. Loại bỏ cacbonat bằng cách kết tủa nó nhờ BaCl_2 hay làm lạnh dung dịch đến -5°C để kết tinh nó.

Có thể dùng chất chống thụ động anot là $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và KCNS , khi đó được phép dùng mật độ dòng điện cao hơn mà không sợ anot bị thụ động, nhưng phải mạ ở nhiệt độ cao. Các dung dịch có nồng độ đồng cao và có dùng chất chống thụ động anot cho phép mạ ở mật độ dòng điện cao (đến 10 A/dm^2) với điều kiện phải đun nóng và khuấy dung dịch. Hiệu suất dòng điện khi đó có thể xấp xỉ 100%. Tuy nhiên ở nhiệt độ cao tốc độ bay hơi và phân hủy xyanua sẽ cao và tốc độ cacbonat hóa lớn, nên dung dịch mau biến động hơn.

Sunfua cho vào dung dịch để khử ion Cu^{2+} thành Cu^+ .

Chiều dày δ lớp mạ đồng xyanua tính theo công thức gần đúng :

$$\delta = 26 H.t.D_c, \quad \mu\text{m}, \quad (11.2)$$

trong đó H - hiệu suất dòng điện, từ 0,60-0,99, % :

t - thời gian mạ, h;

D_c - mật độ dòng điện catot, A/dm^2 .

Bảng 11.4 trình bày một số dung dịch mạ đồng xyanua .

Bảng 11.4. *Các dung dịch mạ đồng xyanua*

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số			
	1	2	3	4
CuCN	26-32	50-70	35	75
NaCN tổng	24-38	40-63	-	93
NaCN tự do	10-20	10-25	-	18
KCN tổng	-	-	103	(115)
KCN tự do	-	-	-	(26)
NaOH	-	-	-	30
KOH	-	-	-	(42)
Udylite #60	-	-	1,25 ml	-
pH	-	10-11	-	-
Nhiệt độ, °C	phòng	40-50	60-70	60-80
D_c , A/dm ²	0,3-0,5	1-5	< 2,2	1-11
D_a , A/dm ²	-	-	1,1-1,65	1,5-4
Khuấy	-	-	khuấy	không/ có
Hiệu suất dòng điện, %	60-70	-	-	99

Dung dịch 1 mạ ở nhiệt độ phòng, năng suất thấp. Dung dịch 2 thành phần đơn giản, tốc độ mạ trung bình. Dung dịch 3 cho lớp mạ bóng, dẻo, thích hợp cho mạ lên hợp kim kẽm làm lớp lót để mạ kền bóng ra ngoài. Dung dịch 4 cho hiệu suất dòng điện cao. Tỷ lệ diện tích các cực : $S_a / S_c \geq 2/1$. Anot lồng trong túi vải polypropylen. Bể mạ nhất thiết phải được trang bị hệ thống hút khí độc.

Pha chế dung dịch : Hòa tan NaCN vào 1/2 thể tích bể với nước nóng 60-70 °C. Cho từ từ CuCN vào và khuấy cho tan. Để lắng, gạn dung dịch trong vào bể mạ, phần đục cho thêm nước vào, khuấy cho tan hết. Lắng, gạn vào bể mạ. Thêm nước đến thể tích quy định; khuấy đều; phân tích hàm lượng đồng và xyanua tự do; điều chỉnh nếu cần.

11.2.2. Mạ đồng từ dung dịch pyrophotphat

Dung dịch pyrophotphat cho lớp mạ đồng có tinh thể nhỏ, mịn. Khi mạ mỏng sẽ được bề mặt nhẵn, bóng, hay bán bóng. Dung dịch này có khả năng phân bố hơn hẳn dung dịch sunfat và gần bằng dung dịch xyanua. Đặc biệt là dung dịch phức pyrophotphat *loãng* có khả năng mạ đồng trực tiếp lên sắt thép.

Cấu tử chính của dung dịch phức đồng pyrophotphat là : CuSO₄ hay Cu₂P₂O₇ và K₄P₂O₇ hay Na₄P₂O₇. Khi hòa tan muối đồng vào dung dịch

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ sẽ sinh ra muối phức $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$: nếu giữ pH 8 và có đủ lượng dư $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ thì đồng chủ yếu tồn tại ở dạng ion phức $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$.

NH_4NO_3 trong dung dịch cho phép nâng cao mật độ dòng điện catot và anot lên, cho lớp mạ tốt hơn. Lượng nhỏ NH_4OH làm lớp mạ đều và nhẵn hơn, nhưng nhiều quá sẽ làm giảm độ gắn bám. Khi dùng NH_4OH cần bổ sung hằng ngày để bù vào lượng tiêu hao do bay hơi, nhất là dung dịch có pH cao lại được đun nóng, khuấy,... Kinh nghiệm cho biết lượng NH_4OH cần bổ sung hằng ngày là khoảng 140 g/m² mặt thoáng dung dịch.

Na_2SeO_3 , axit xitric, axit trioxylglutaric, 2-mercaptotiazol,... là các chất bóng.

Khi dùng mật độ dòng điện cao anot dễ bị thụ động, do tạo thành màng muối hoặc oxyt khó tan trên mặt chúng. Chống hiện tượng này bằng cách cho thêm vào dung dịch các chất NH_4OH , Na_2HPO_4 , NH_4NO_3 , muối tatrát, axit xitric,... Mặt khác để chống thụ động anot, dung dịch luôn phải có đủ lượng $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ tự do và pH phải đủ cao.

Tăng nhiệt độ dung dịch cho phép tăng mật độ dòng điện catot và giảm nhẹ được hiện tượng thụ động anot.

Hiệu suất dòng điện anot luôn lớn hơn hiệu suất dòng điện catot nên khi điều chỉnh dung dịch không phải bổ sung muối đồng. Mật độ dòng điện anot nên duy trì trong phạm vi 2-4 A/dm², lớn hơn thường sinh màng oxyt khó tan trên bề mặt anot.

Bảng 11.5 giới thiệu một số dung dịch mạ đồng pyrophotphat.

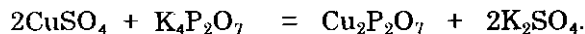
Bảng 11.5. Dung dịch mạ đồng pyrophotphat

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số			
	1	2	3	4
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	60-90	70-90	70-90	90
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	300-330	330-380	330-370	350
Natri sunfosalixilat	25-30	-	-	-
Axit xitric	-	15-25	-	20
Na_2SeO_3	-	0,01-0,03	0,002	0,002
Axit trioxylglutaric	-	-	7	-
NH_4OH	-	-	-	1-2
pH	8,2-8,9	8,3-8,7	8,3-8,5	7,8-8,5
Nhiệt độ, °C	18-50	30-40	35-40	50-60
D_c , A/dm ²	0,5-2,0	0,8-3,0	0,8-3,5	0,8-1,7

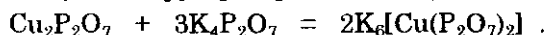
Dung dịch 1 cho lớp mạ bán bóng trên nền thép, hợp kim kẽm và hợp kim nhôm. Dung dịch 2 cho lớp mạ đồng bóng. Dung dịch 3 và 4 cho lớp mạ

đồng bóng trực tiếp trên nền thép trước khi mạ kền lên. Các dung dịch này có dùng axit xitric và axit trioxylglutaric nhằm loại bỏ hiện tượng đồng “thoát tiếp xúc” (thường thấy trong dung dịch sunfat).

Pha chế dung dịch : Hòa tan riêng từng cấu tử trong nước 60-70 °C. Vừa khuấy vừa rót từ từ dung dịch nóng kali (hay natri) pyrophotphat vào dung dịch đồng sunfat. Khi đó sẽ hình thành kết tủa màu xanh lam của đồng pyrophotphat :



Lọc lấy kết tủa. Rửa kết tủa cho hết ion SO_4^{2-} . Hòa tan kết tủa bằng dung dịch kali (hay natri) pyrophotphat đủ để tạo thành dung dịch phức :



Thêm lượng $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ tự do cần thiết. Dung dịch có màu xanh lam xám. Điều chỉnh pH bằng NaOH hay H_3PO_4 . Nếu $\text{pH} > 9$ anot sẽ bị thụ động và lớp mạ xấu. Nếu $\text{pH} < 7$ đồng sẽ thoát tiếp xúc lên bề mặt vật mạ.

Tạp chất có hại đối với dung dịch này là chì, xyanua và dầu mỡ. Chúng làm mờ lớp mạ, giảm mật độ dòng điện cho phép. Loại bỏ xyanua bằng H_2O_2 30% với liều lượng 1,25 ml/l. Loại bỏ chì bằng cách mạ xử lý ở mật độ dòng điện thấp. Dầu mỡ loại bằng cách dùng 2,5-6 g than hoạt tính cho một lít dung dịch và cho hấp phụ trong 4-8 h. Sản phẩm phân hủy của một số phụ gia bóng tích tụ quá nhiều sẽ làm dòn lớp mạ, ứng suất nội lớn. Loại bỏ chúng khá công phu : hấp phụ bằng than hoạt tính, xử lý bằng H_2O_2 , hấp phụ lại bằng than hoạt tính lần nữa.

Trong quá trình mạ cần lọc dung dịch liên tục, nhất là đối với dung dịch mạ bóng.

Để đảm bảo có độ gắn bám cao với nền thép cần phải mạ lót trước một lớp đồng mỏng trong dung dịch xyanua hay trong dung dịch loãng pyrophotphat có tỷ lệ $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{Cu}^{2+}$ lớn : còn đối với nền hợp kim kẽm đúc vẫn nên mạ lót đồng xyanua trước rồi mới mạ đồng pyrophotphat lên.

11.3. CÁC QUÁ TRÌNH MẠ ĐỒNG ĐẶC BIỆT

11.3.1. Mạ đồng hóa học

Thường dùng để mạ lên chất dẻo, thủy tinh, sứ, và các vật liệu cách điện khác. Chiều dày lớp mạ hóa học rất mỏng, dưới 1 μm , nên sau đó thường mạ điện hóa tiếp trong dung dịch sunfat để đạt đến độ dày mong muốn. Quá trình này được trình bày chi tiết tại mục 16.4.

Mạ đồng hóa học lên thép : Vật mạ bằng thép sau khi tẩy rửa bề mặt sạch sẽ, nối với một dây hay tấm nhôm (trường hợp vật bé thì đặt trong giỏ nhôm hay giỏ có gai dây hay lá nhôm), tất cả nhúng vào dung dịch sau :

NaCu(CN) ₂	40-50 g/l
NaCN tự do	10-15 g/l
NaOH	10-15 g/l

Nhôm tan ra và bám lớp đồng thô, tối, mờ, nhưng trên thép sẽ được lớp đồng kín, bám chắc, dày đều, ăn sâu vào các khe khuất, lỗ, ống. Tốc độ mạ tăng theo nhiệt độ và nồng độ NaOH. Khi mạ ở 30-35 °C trong dung dịch trên tốc độ kết tủa đồng khoảng 3 µm/h và có thể mạ dày đến 4-5 µm.

11.3.2. Mạ đồng lên một mặt của sản phẩm

Thường dùng để mạ lên tấm, ống, hộp kim loại. Nguyên tắc là đặt vật cần mạ (đã tẩy rửa cẩn thận) vào dung dịch giữa anot và catot, không nối điện, vật sẽ tự cảm ứng biến thành lưỡng cực: bề mặt hướng về anot sẽ cảm ứng tích điện âm và được mạ đồng, bề mặt hướng về catot sẽ cảm ứng tích điện dương nên không được mạ. Anot và catot chính vẫn làm việc bình thường. Tiến hành trong dung dịch xyanua hay pyrophotphat.

11.3.3. Mạ đồng lên nhôm và hợp kim nhôm

Mạ đồng từ dung dịch phi xyanua lên hợp kim nhôm: Sau khi tẩy rửa sạch sẽ, phải oxy hóa anot bề mặt hợp kim nhôm trong axit photphoric 250-300 g/l, ở 15-20 °C trong 10 phút với $D_a = 2-4 \text{ A/dm}^2$. Sau đó rửa sạch và mạ đồng trong dung dịch sunfat hay floborat thông thường đến chiều dày mong muốn.

Mạ đồng từ dung dịch xyanua lên nhôm và đura: Tùy theo vật liệu mà tẩy rửa bề mặt cho thích hợp, sau đó nhúng trong dung dịch zincat sau:

Zn (tính ra kim loại)	25-35 g/l
NaOH	120-140 g/l
Nhiệt độ	phòng
Thời gian	30-40 s
Lắc, xóc	nhẹ và liên tục.

Lớp kẽm hóa học thu được phải có ánh xanh, đồng đều, không loang, chấm, sọc; nếu không phải làm lại. Sau khi rửa sạch, tẩy lớp kẽm 10-15 s trong HNO₃ 10-20%. Rửa kỹ và nhúng lại dung dịch zincat trên một lần nữa trong 8-10 s và cũng xóc nhẹ nhưng liên tục. Rửa, nối điện vào vật mạ và đưa vào bể mạ đồng xyanua thông thường cho đến khi đạt chiều dày mong muốn.

Sau khi mạ đồng xong có thể mạ tiếp kền, crom, bạc, ...

Lớp mạ đồng bị hỏng có thể bóc đi bằng cách hòa tan trong axit nitric hay hòa tan anot trong dung dịch mạ crom.

11.3.4. Mạ đồng lên kẽm và hợp kim kẽm

Hợp kim kẽm đúc tẩy dầu mỡ hóa học trong dung dịch kiềm yếu sau :

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	50-60 g/l
Na_2CO_3	25-30 g/l
Xà phòng	3-5 g/l
Nhiệt độ	60-70 °C
Thời gian	3-5 ph.

Rửa nóng: thụ động anot trong dung dịch :

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50-70 g/l
Nhiệt độ	35-40 °C
D_a	0,6-1,0 A/dm ²
Thời gian	1-2 ph.
Anot	kẽm, hay thép mạ kẽm

Rửa sạch rồi mạ đồng trong các dung dịch xyanua thông thường. Sau đó có thể mạ tiếp kẽm, crom ,... hoặc xử lý lớp mạ đồng theo ý thích.

11.3.5. Mạ đồng lên grafit

Mạ đồng lên grafit và điện cực than được tiến hành khá dễ dàng trong dung dịch sunfat. Đầu tiên phải làm sạch grafit hay cực than bằng giấy nhám mịn, sau đó lau sạch bằng khăn mềm, nhúng vào cồn công nghiệp rồi nhúng vào dung dịch thiếc (II) clorua 2-3% trong vài ba giây, sấy khô rồi treo vào bể mạ đồng sunfat và tiếp điện ngay. Mạ đồng bình thường đến chiều dày mong muốn. Mạ xong, rửa, sấy ở 200-250 °C trong không khí hay sấy chân không ở 400-500 °C để khử ứng suất.

11.4. HOÀN THIÊN LỚP MẠ ĐỒNG

11.4.1. Cromat hóa lớp mạ đồng

Để bảo quản tạm thời lớp mạ đồng không bị oxy hóa và ăn mòn, sau khi mạ đồng xong thụ động hóa nó trong dung dịch :

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ hay CrO_3	100 g/l
H_2SO_4	15-20 g/l
Thời gian	10-15 s
Nhiệt độ	phòng

Khi thụ động phải xóc hoặc lắc sản phẩm, sau đó nhanh chóng rửa trong nước bể nước lạnh rộng, rửa lại lần hai và sấy khô.

11.4.2. Oxy hóa và nhuộm màu lớp mạ đồng

Để bảo vệ chống ăn mòn lâu dài cho lớp mạ đồng, ngay sau khi mạ xong cần oxy hóa, nhuộm màu nó bằng phương pháp hóa học hay điện hóa trong các dung dịch khác nhau như sau :

- Nhuộm đen cho đồng và lớp mạ đồng bằng cách nhúng vào dung dịch K_2S 1% nóng trong vài ba phút. Sau đó có thể nhúng thêm vài giây trong dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 115 g/l + NH_4OH (25%) 110 g/l để tăng độ bền.

Nếu lớp mạ đồng đã để lâu hay sản phẩm làm bằng đồng, thau cần phải tẩy dầu mỡ trước rồi nhúng vào dung dịch :

$K_2Cr_2O_7$	70 g/l
H_2SO_4	40 g/l
Thời gian	15-20 ph
Nhiệt độ	phòng.

Sau khi rửa lại phải tẩy nhẹ trong H_2SO_4 5% vài ba giây , rửa, rồi mới nhuộm.

- Nhuộm đen cho đồng trong dung dịch:

NaOH	9,4 g/l
$(NH_4)_2S_2O_8$	3,1 g/l
Thời gian	5 ph
Nhiệt độ	90-100 °C

- Nhuộm màu từ nâu sáng đến đen cho hợp kim đồng (có 90% Cu) trong dung dịch :

$K_2S_2O_8$	13-17 g/l
NaOH	40-60 g/l
$NaNO_3$	5-10 g/l
Nhiệt độ	60-65 °C
Thời gian	5-10 ph

- Nhuộm đen cho đồng và hợp kim đồng có thể tiến hành bằng phương pháp điện hóa trong các dung dịch :

	Dung dịch 1	Dung dịch 2
NaOH	120 g/l	150-200 g/l
ZnO	30 g/l	-
D_a	0,8 A/dm ²	0,8-2 A/dm ²
Thời gian	30-90 ph.	10-30 ph
Nhiệt độ	-	80-100 °C

Lớp oxyt thu từ dung dịch 1 nên phủ thêm lớp sơn trong, không màu ra ngoài.

Dung dịch 2 khi kết thúc quá trình có khí thoát ra mạnh và điện thế bề tăng lên; để được lớp màng oxyt dày và kín lúc đầu ngâm không điện 1-

2 ph rồi điện phân với D_a thấp (0,1-0,5 A/dm²) sau đó tăng lên giá trị quy định; nhiệt độ cao cho màng màu đen, nhiệt độ thấp và nồng độ kiềm cao cho màng màu lục, xốp. Dung dịch pha xong phải điện phân với anot đồng cho đến khi có màu xanh dương nhạt. Catot bằng thép hoặc kẽm. Oxy hóa xong, rửa sạch, sấy khô ở 90-100 °C, tấm đều.

Phương pháp điện hóa cho màu bền ánh sáng hơn phương pháp hóa học.

- Nhuộm đồng và các bản sao bằng đồng (đúc điện) để có dáng màu cổ kính bằng cách nhúng, quét hay phun dung dịch sau đây nhiều lần lên chúng: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 25 g/l + NH_4OH (25%) 50 g/l + CH_3COOH 0,5-1 g/l + NH_4Cl 25 g/l.

- Nhuộm màu vàng kim cho lớp đồng vừa mạ xong dùng dung dịch có thành phần và chế độ nhuộm sau: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 220-240 g/l + $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 20-25 g/l + axit xitric 25-30 g/l; nhiệt độ 15-20 °C, thời gian 1-2 ph. Nếu nhuộm thật lâu (5-60 ph) sẽ cho màu xanh dương, kể cả trên lớp mạ kẽm cũng vậy.

- Nhuộm màu vàng kim điện hóa cho lớp mạ đồng (và cả cho lớp mạ kẽm, mạ thiếc) từ dung dịch gồm:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	40-50 g/l
NaOH	25-30 g/l
Đường kính	85-90 g/l
Nhiệt độ	15-40 °C
D_c	0,01-0,02 A/dm ²
Thời gian	5-6 ph

Anot bằng đồng tấm, có diện tích bằng diện tích catot. Nên dùng ắc quy cấp điện (chỉ cần dưới 1 V, nếu không đồng sẽ giải phóng làm dung dịch mau hỏng) đồng thời phải khống chế đúng D_c , thời gian và nhiệt độ quy định. Sau khi nhuộm xong, sấy khô, phủ lớp sơn trong, không màu ra ngoài.

Thực ra màu sắc của màng đồng (I) oxyt này biến đổi liên tục theo chiều dày của nó theo phổ màu như sau: nâu sẫm (380 Å) → nâu hồng → đỏ sẫm → tím sẫm → xanh sẫm → lục nhạt → bạc (hơi xanh) → vàng chanh (970 Å) → vàng sáng (980 Å) → vàng kim xỉn (1100 Å) → da cam → đỏ (1260 Å). Cho nên muốn lô hàng đồng màu phải khống chế sao cho chiều dày của chúng được đồng nhất. Mặt khác vì màng mỏng như thế (1 μm = 10.000 Å) cho nên màu sắc và độ nhẵn, bóng của bản thân nền hay lớp mạ lót (thường là Cu, Ni, ...) ở dưới sẽ ảnh hưởng khá nhiều đến sắc thái và độ nhẵn bóng của màng, vì vậy nếu khéo kết hợp giữa chúng sẽ được độ bóng, "tông" màu, sắc độ, ... của sản phẩm đúng như mong muốn.

Dung dịch này cũng dùng được cho đồng thau nhưng phải thay đường kính bằng 40-50 g/l kali tatrat, và để cho màu sắc thêm rực rỡ, sau khi nhuộm, rửa sạch, khử catot trong dung dịch Na_2CO_3 30-40 g/l với $D_c = 0,5-0,7 \text{ A/dm}^2$ trong 10-15 ph. Rửa sạch và nhuộm lại lần thứ hai trong dung dịch có thành phần và chế độ nhuộm nói trên từ 1 đến 8 ph.

Pha chế dung dịch : Hòa tan đồng sunfat vào nước nóng (nửa thể tích bể), lọc, hòa tan tiếp đường kính trắng vào. NaOH hòa tan riêng, để nguội, rót từ từ vào dung dịch hỗn hợp trên đồng thời khuấy đều. Dung dịch mới pha chế xong phải xử lý bằng dòng điện như khi nhuộm trong 48 h rồi mới bắt đầu sử dụng. Bổ sung điều chỉnh dung dịch bằng cách thêm vào bể dung dịch đặc có thành phần : 60 g/l đồng sunfat + 45 g/l xút + 90 g/l đường kính trắng.

Đối với dung dịch có chứa kali tatrat thì tất cả các cấu tử phải hòa tan riêng rồi mới trộn chung lại và nhớ rằng dung dịch kali tatrat được hòa trộn cuối cùng vào hỗn hợp.

- Tạo vân hoa trên đồng hay trên lớp mạ đồng : Nếu là lớp mạ đồng phải có chiều dày 25-30 μm và mạ từ dung dịch sunfat. Tẩy anot lớp mạ đồng (trong dung dịch 1) và đồng tấm (trong dung dịch 2) theo cách thức sau :

Thành phần và chế độ tẩy	Dung dịch 1	Dung dịch 2
H_3PO_4 (1,74)	90% trọng lượng	95% trọng lượng
Axeton CH_3COCH_3	10 % trọng lượng	5% trọng lượng
Nhiệt độ, $^{\circ}\text{C}$	80	60
D_a ban đầu, A/dm	3 - 4	3 - 5
Thời gian, ph	30-40	15-30
Điện thế ban đầu	0,5-1 V	0,5-1 V
Điện thế giảm dần theo thời gian, nên :		
- sau 1-1,5 ph phải nâng lên	2 V	2 V
- đến lúc kết thúc nâng dần lên	2,5-3 V	3-3,5 V

Dung dịch pha xong phải tiến hành tẩy anot cho đồng để xử lý điện đạt đến 10-12 Ah/l mới bắt đầu sử dụng. Vật liệu catot không ảnh hưởng gì đến quá trình tẩy. Vân hoa có dạng hoa hồng nhỏ, kích thước cỡ 10 mm. Mạ tiếp Ni, Cr ,... lên vân hoa vẫn giữ nguyên.

11.5. BÓC LỚP MẠ ĐỒNG HỒNG

- Hòa tan anot lớp mạ trong dung dịch :

CrO_3	200-300 g/l
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	50-100 g/l
Nhiệt độ	5-25 $^{\circ}\text{C}$

D_a	8-10 A/dm ²
Catot	chì

Dung dịch này hầu như không tác dụng gì với nền thép cả. Có thể hòa tan hóa học (không cần dòng điện) lớp mạ đồng hỏng trong dung dịch này, nhưng rất chậm, nhất là khi dung dịch đã cũ.

- Lớp mạ đồng và thau trên nền thép hòa tan anot trong dung dịch:

NaCN	100-300 g/l
------	-------------

NaOH đến pH	13,5
-------------	------

D_a	1 A/dm ²
-------	---------------------

- Hòa tan anot lớp mạ đồng và thau trên nền thép trong dung dịch NaNO₃ 10% hay dung dịch CrO₃ 6%. Còn trên nền hợp kim kẽm thì hòa tan anot trong dung dịch Na₂SO₃ 12% ở điện thế 2 V trên bề.

- Hòa tan hóa học lớp mạ đồng hỏng trong dung dịch:

CrO ₃	450 g/l
------------------	---------

H ₂ SO ₄ (1,84)	50 g/l
---------------------------------------	--------

- Chế phẩm mới Udystrip 402 hòa tan hóa học Cu và hầu hết các lớp mạ hỏng (trừ Cr) mà không ăn mòn nền thép, cho dù ngâm khá lâu. Dung dịch gồm Udystrip 402 60 g/l + NaCN 120-180 g/l ; pH 11,5-12,0 ; tẩy ở 60 °C hay ở ngay nhiệt độ phòng để hòa tan Cu, Zn, Sn, Cu-Zn, Cd, Ag trên nền thép. Khi tẩy nên khuấy hay sục khí cho dung dịch. Để tẩy Ni trên thép cũng dùng dung dịch trên nhưng giảm nồng độ NaCN xuống còn 90 g/l. Để tẩy lớp mạ Pb, Sn, Pb-Sn trên nền thép, nền đồng, nền thau cũng vẫn dùng dung dịch này nhưng thay NaCN bằng NaOH 60 g/l; đun nhẹ đến 50-60 °C tẩy sẽ nhanh hơn.

Chương 12

MA KẸN

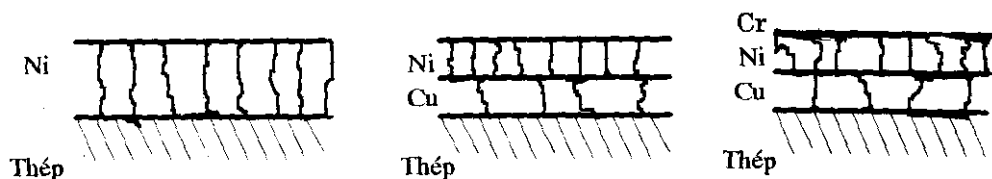
Kền (Ni) là kim loại trắng bạc, dẻo, dễ cán dát rèn và đánh bóng. Độ cứng lớp mạ kền phụ thuộc vào thành phần dung dịch và điều kiện mạ. Độ cứng của lớp mạ kền mờ dao động từ 2500 đến 4000 MPa, của lớp mạ kền bóng từ 4500 đến 5000 MPa (1 Mega Pascal $\approx 10 \text{ kg/cm}^2$). Giới hạn bền là 400-500 MPa, độ giãn dài tương đối là 40%. Kền là một trong những vật liệu từ quan trọng có hệ số giãn nở nhiệt nhỏ nhất. Tính sắt từ được bảo toàn đến 358 °C. Điện trở riêng $0,07 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$. Khả năng phản xạ ánh sáng 58-62%. Trọng lượng riêng $8,9 \text{ g/cm}^3$. Nhiệt độ nóng chảy 1452 °C. Có thể làm việc đến 650 °C. Lớp mạ kền thường cứng và giòn, nếu được nung đến 900 °C sẽ lại mềm và dẻo trở lại.

Trọng lượng nguyên tử của Ni bằng 58,70. Trong các hợp chất thường gặp, Ni có hóa trị +2, trong một số chất khác Ni có hóa trị +3. Kim loại kền trong điều kiện khí quyển luôn bị phủ một lớp oxýt trong suốt làm thụ động bề mặt của nó. Nếu khí quyển có chứa các hợp chất lưu huỳnh, bề mặt kền sẽ nhanh chóng bị mờ đi. Kền bền trong nước tự nhiên, nước cất và nước chảy. Kền dễ bị ăn mòn trong nước biển tù. Trong H_2SO_4 và HCl loãng kền tan chậm hơn sắt. Kền dễ tan trong HNO_3 loãng, nhưng lại thụ động trong HNO_3 đặc. Kền không tác dụng với N_2 cho dù nhiệt độ tăng đến 1400 °C. Kền bền trong các dung dịch kiềm và trong kiềm nóng chảy; các axit hữu cơ chỉ tác dụng với kền khi tiếp xúc lâu ngày với nó. Kền không làm hỏng các vitamin, không độc.

Kền có khả năng hấp phụ khí khá lớn, cũng chính vì thế mà cơ tính lớp mạ kền kém đi. Kền có thể mạ lên Fe, Cu, Ti, Al và các hợp kim của chúng, cũng có thể mạ lên vật liệu phi kim như gốm sứ, thủy tinh, chất dẻo, ...

Điện thế tiêu chuẩn của kền là -0,25 V. Trong mọi môi trường kền đều là lớp mạ catot đối với sắt, vì vậy điều kiện cơ bản để bảo vệ sắt thép không bị tác dụng của môi trường bên ngoài là *lớp mạ kền phải kín*, không có chàm kim, lỗ xộp. Nhưng lớp mạ kền càng mỏng thì độ xộp càng lớn, nhất là lớp mạ kền bóng. Tuy lỗ xộp rất nhỏ, không nhìn thấy bằng mắt thường được, nhưng lại là những ổ ăn mòn một khi hơi ẩm ngưng tụ vào các. Trong các vi pin ăn mòn này, sắt là điện cực hòa tan, gây ra hoen gỉ trên bề mặt lớp mạ kền và lớp mạ

mặt chân bám. Để lớp mạ kền được xem là hoàn toàn kín, chiều dày của nó phải đạt 20-30 μm .



Hình 12.1. Sơ đồ lớp mạ gồm một lớp, hai lớp, ba lớp

Nhưng kền là một kim loại đắt, quý hiếm, cần phải tiết kiệm, thường giảm chiều dày của chúng bằng cách mạ lót đồng. Nếu không có bề mạ đồng xyanua thì mạ lớp kền mỏng (2-3 μm) lên sắt thép rồi mạ đồng từ dung dịch sunfat cho đủ chiều dày mong muốn, sau đó mới mạ kền lên. Lớp mạ liên hợp này bảo vệ sắt thép tốt hơn so với lớp mạ kền đơn có cùng chiều dày. Bởi vì có nhiều lỗ xóp xuyên thủng lớp kền đơn hơn so với hệ mạ liên hợp nhiều lớp (hình 12.1).

Tính chất điện hóa của kền khi có lớp đồng lót đã thay đổi một cách cơ bản: trong cặp Cu-Ni, kền là điện cực hòa tan, do đó nó bị mở dần và bị ăn mòn trong không khí ẩm. Nhược điểm này được khắc phục bằng cách mạ thêm lớp crom mỏng (0,3-0,5 μm) lên trên. Lớp mạ liên hợp ba lớp Cu-Ni-Cr này có tác dụng vừa bảo vệ vừa trang sức và được phổ dụng trong công nghiệp chế tạo máy móc, dụng cụ, ô tô, đồ gia dụng, Ngày nay mạ bóng trực tiếp đã rất phổ cập nên lớp mạ liên hợp ba lớp thường dùng công nghệ: $\text{Cu}_b\text{-Ni}_b\text{-Cr}_b$. Công nghệ mới còn phát triển lớp Ni trong lớp mạ liên hợp thành hai hay ba lớp kền (bi-nickel hay tri-nickel) hoặc lớp composit (sil-nickel) có nhiều tính chất đặc biệt và khả năng bảo vệ cao hơn nhiều. Có thể nhuộm điện hóa lớp kền bóng thành các màu xanh, lam, vàng, để đa dạng hóa tính trang sức cho lớp mạ kền.

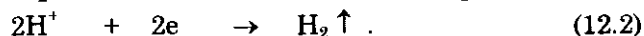
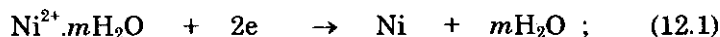
Mạ kền mờ một lớp ngày nay chỉ dùng để bảo vệ các thiết bị hóa học chống xâm thực của môi trường, đặc biệt là môi trường kiềm; bảo vệ các dụng cụ y tế; tăng độ chịu mòn và độ dẫn điện cho các sản phẩm. Lớp mạ kền đen được dùng trong chế tạo các thiết bị quang học. Mạ kền hóa học đắt tiền nên chỉ dùng cho trường hợp cần mạ các vật có hình dạng rất phức tạp, nhiều khe khuất, lỗ sâu, rãnh hẹp, để được lớp mạ dày đều mọi nơi, hay mạ cho các vật phi kim như chất dẻo, thủy tinh, gốm sứ,

Chiều dày lớp mạ kền phụ thuộc vào môi trường làm việc và thời hạn phục vụ của các sản phẩm được nước ta quy định trong TCVN 3832-83. Chương 1 có trình bày các quy định quốc tế của ISO (International

Organisation of Standardisation) về chiều dày lớp mạ trang sức - bảo vệ trong các môi trường làm việc khác nhau.

12.1. ĐẶC ĐIỂM CỦA MẠ KEN

Mạ ken (cũng như mạ sắt, mạ coban) từ dung dịch muối đơn có rất nhiều điểm khác biệt so với các kim loại khác. Ion những kim loại này phóng điện trên catot tương đối khó khăn, trong khi hydro lại khá dễ dàng thoát ra trên chúng. Do đó khi mạ luôn gặp hiện tượng Ni^{2+} và H^+ cùng phóng điện đồng thời :



Trong dung dịch ion Ni^{2+} bị bao quanh bởi các phân tử H_2O lưỡng cực. Khi phóng điện trên catot, trước tiên ion ken phải thoát khỏi vỏ hydrat này. Việc khử hydrat cần phải tiêu tốn năng lượng khá lớn, đó là nguyên nhân gây khó khăn khi ion ken phóng điện.

Cho nên nếu nồng độ ion H^+ lớn (pH dưới 1-2), thì ken hầu như không kết tủa được và trên catot chỉ có khí hydro thoát ra mà thôi : hiệu suất dòng điện catot rất thấp, thậm chí bằng không. Tăng dần pH lên (tức giảm dần nồng độ H^+ xuống) thì phản ứng phóng điện của hydro (12.2) trở nên khó khăn dần, tạo điều kiện thuận lợi cho hydro và ken cùng phóng điện đồng thời : hiệu suất dòng điện thoát kim loại trên catot tăng dần lên. pH càng cao, hydro càng khó thoát ra : hiệu suất dòng điện thoát ken càng lớn. Nhưng không nên dùng pH quá cao vì khi đó ion ken bị thủy phân thành các hạt rắn ken hydroxyt hay ken oxyt, lẫn vào lớp mạ, tạo thành các điểm gắn bám của bọt hydro lên bề mặt catot, gây nên các lỗ xốp (châm kim), điểm nhám, chấm đen, vết sọc ,... trên lớp mạ ken. Khi pH quá cao sẽ thấy trên mặt vật mạ có bám kết tủa màu lục của các muối ken khó tan. Vì vậy trong dung dịch mạ ken nhất thiết phải có chất đệm để ổn định pH quanh giá trị quy định.

Một điểm đặc trưng khác của mạ ken là hiện tượng rỗ (pitting). Bọt khí hydro nếu bám lâu trên mặt catot sẽ che khuất điểm đó, làm cho ken không phóng điện được tại đây, trong khi các chỗ xa điểm đó vẫn được mạ bình thường. Kết quả là sau khi mạ các điểm này biến thành các lỗ thủng, xốp, rỗ ,... làm mất vẻ đẹp và giảm khả năng bảo vệ của lớp mạ ken. Các chất làm tăng sức căng bề mặt như các hydroxyt, các chất hữu cơ và các sản phẩm phân hủy của chúng, các hạt bụi cặn ,... đều làm cho bọt hydro nổi riêng và bọt khí nói chung gắn bám lâu lên catot, gây pitting. Vì vậy trong dung dịch mạ ken thường phải dùng chất chống rỗ, đó là các chất làm giảm sức căng bề mặt, giúp

cho catot luôn thấm ướt tốt và đều khắp mọi nơi, khiến cho bọt khí không bám được lên bề mặt nữa.

Chế độ mạ có ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất dòng điện catot và tính chất cơ lý của lớp mạ kền.

Tăng mật độ dòng điện mạ sẽ nhanh hơn, nhưng vượt quá ngưỡng cho phép sẽ làm giảm hiệu suất dòng điện, lớp mạ cứng, giòn, thậm chí bị cháy.

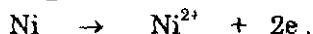
Tăng nhiệt độ sẽ làm tăng hiệu suất dòng điện. Bởi vì nhiệt độ tăng làm cho ion kền khuếch tán đến catot nhanh hơn, khử vỏ hydrat dễ hơn, làm cho ion kền dễ phóng điện hơn đồng thời lớp mạ cũng dẻo hơn.

Khuấy dung dịch cũng làm tăng khuếch tán nên cũng làm tăng hiệu suất dòng điện, chống được pitting, nhưng lại dễ làm vẩn đục dung dịch, gây nhám, gai.

Vì vậy muốn có công nghệ mạ tốt phải thực hiện mạ ở nhiệt độ cao, lọc sạch dung dịch liên tục, đổi lưu và khuấy mạnh dung dịch; đồng thời nồng độ ion kền phải lớn, giá trị pH phải tương đối thấp; trong điều kiện như vậy được phép dùng mật độ dòng điện cao hơn, phạm vi biến động mật độ dòng điện rộng hơn, do đó mạ được cho các vật có hình dạng phức tạp hơn, lớp mạ mềm và dẻo hơn, mạ tiếp crom lên dễ hơn.

Mạ kền thường gặp hiện tượng anot bị thụ động, nguyên nhân như sau :

Anot kền bình thường tan thành ion kền



Nồng độ ion Ni^{2+} trong lớp dung dịch sát anot thường tích tụ khá lớn, nhất là khi dùng mật độ dòng điện cao, nên dễ lắng kết lên bề mặt anot thành màng xốp. Màng này che khuất một phần bề mặt anot, phần hoạt động còn lại bị thu hẹp, nên mật độ dòng điện cục bộ tại đó tăng vọt lên, điện thế anot cũng tăng theo và đạt đến điện thế đủ cho ion OH^- phóng điện và giải phóng ra oxy. Oxy vừa giải phóng sẽ oxy hóa anot kền tạo thành màng oxit kín chắc, làm đình chỉ quá trình hòa tan của anot kền, gây nên hiện tượng thụ động không mong muốn.

Để khử thụ động anot cần phải cho ion Cl^- (NaCl , NiCl_2) vào dung dịch. Ion này phóng điện trên anot thành clo làm tan màng thụ động. Nồng độ ion Cl^- phải duy trì trong giới hạn cho phép, lớn quá anot tan quá nhiều, ít quá anot vẫn bị thụ động. Anot làm việc bình thường thì bề mặt nhám và có màu xám. Khi hoàn toàn thụ động thì bề mặt trở nên nhẵn và có màu vàng nâu, trên cạnh, mép có khí oxy thoát ra.

Ngày nay để chống thụ động anot, người ta chế tạo loại anot hoạt tính chứa lưu huỳnh) rất dễ tan, đồng thời tăng diện tích anot lên gấp nhiều lần ; loại catot tấm lớn, bằng cách dùng anot dạng bi (ϕ 6-12 mm), mảnh nhỏ

(25x25mm), viên dẹt ($\phi 25 \times 6-9$ mm) ,... luôn được xếp đầy vào giỏ anot bằng kim loại không tan (thường là titan). Nhờ đó đã giảm được điện thế và mật độ dòng điện anot xuống khá thấp, nên ion OH^- không thể phóng điện được, hiện tượng thụ động anot hiếm khi xảy ra.

Chiều dày δ lớp mạ kền có thể tính theo công thức gần đúng sau :

$$\delta = 12,3 H.t. D_c, \quad \mu\text{m}, \quad (12.3)$$

trong đó H - hiệu suất dòng điện (thường $H = 0,85-0,95$) , % ;

t - thời gian mạ , h;

D_c - mật độ dòng điện, A/dm^2 .

12.2. CÁC DUNG DỊCH MẠ KỀN

Để mạ kền có thể dùng các dung dịch sunfat, clorua, sunfamat, florobat ,... Thông dụng nhất vẫn là dung dịch sunfat. Bằng cách thay đổi thành phần dung dịch sunfat và chế độ mạ hoàn toàn có thể nhận được các lớp mạ kền có những tính chất lý hóa rất khác nhau.

12.2.1. Mạ kền từ dung dịch sunfat

Cấu tử chính của dung dịch sunfat là $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, có độ hòa tan lớn. Các dung dịch mạ hiện đại thường dùng nồng độ cao, từ 300 g/l trở lên, và thường làm việc ở nhiệt độ cao, 40-70 °C , để tránh kền sunfat kết tinh trở lại. Các dung dịch mạ truyền thống dùng nồng độ thấp hơn: nếu nồng độ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ chưa tới 200 g/l buộc phải cho thêm muối dẫn điện Na_2SO_4 và MgSO_4 . Natri sunfat cho dung dịch có độ dẫn điện lớn hơn, nhưng magie sunfat cho lớp mạ mềm và sáng hơn.

Chất đệm thông dụng là H_3BO_3 , nồng độ tốt nhất trong phạm vi 20-40 g/l. Axit boric có tác dụng điều chỉnh pH cả trong toàn khối dung dịch lẫn trong lớp sát catot là nơi ion H^+ liên tục phóng điện thành khí hydro thoát ra làm cho dung dịch tại đó không ngừng bị kiềm hóa. Đối với các dung dịch dùng pH thấp thì chất đệm NaF thích hợp hơn.

Một số dung dịch có dùng ion NH_4^+ là vì khi có mặt nó thì muối kền không bắt đầu thủy phân (làm đục dung dịch) ở pH 6,6-7,0 nữa mà ở pH 7,6 - cao hơn. Lớp mạ thu được từ dung dịch này cứng hơn bình thường.

NaCl hay NiCl_2 nhằm cung cấp ion Cl^- để chống thụ động anot kền.

Chất bóng mạ kền hiện nay được chế tạo và cung cấp dưới những tên gọi khác nhau nhưng tựu trung vẫn gồm hai loại. Loại 1 cho độ bóng thấp nhưng đều, làm cho lớp mạ dẻo, giúp tăng độ bóng cho chất bóng loại 2, nồng độ dùng tương đối lớn nhưng ít tiêu hao; nó có thể là các chất : đường hóa học, cloramin B, *p*-toluolsunfamid ,... Loại 2 là chất san bằng, cho độ bóng, nhẵn

rất cao, nhưng lớp mạ rất giòn, nhất là khi dùng quá liều lượng; vì vậy phải dùng nồng độ thấp và thường xuyên bổ sung bù vào lượng đã tiêu hao; nó có thể là các chất : 1,4- butindiol, coumarin, formalin ,... và các chất đặc biệt khác. Bể mạ phải dùng đồng thời hai loại chất này; nếu khéo kết hợp giữa chúng sẽ tận dụng được các ưu điểm và hạn chế được các nhược điểm của mỗi loại để thu được lớp mạ tốt nhất.

Chất bóng vô cơ thường là coban và cadimi, hiện nay rất ít dùng. Coban rất đắt và hiếm: muối cadimi đôi nơi còn dùng để mạ kền bóng cho các vật nhỏ trong thùng quay với nồng độ 0,03-0,10 g/l, lớn hơn lớp mạ sẽ rất giòn.

Chất chống rỗ (pitting) có tác dụng thấm ướt bề mặt thường dùng là natri laurylsunfat, natri alkylsunfat hay các chế phẩm đặc biệt do các nhà chế tạo cung cấp. Nồng độ của chúng trong dung dịch cỡ 0,005-0,1 g/l. Chống rỗ còn được thực hiện bằng cách sục không khí nén vào dung dịch hay lắc, rung, đưa catot với tần số 30-60 lần/ph ; và khi đó không nên dùng loại chất thấm ướt có nhiều bọt.

Để dung dịch làm việc được bình thường và lớp mạ có được các tính chất cơ lý đúng yêu cầu, cần phải nghiêm túc tuân thủ các chế độ mạ đã quy định. Nhiệt độ thấp dưới ngưỡng quy định sẽ cho lớp mạ giòn, tốc độ mạ chậm. Mật độ dòng điện quá cao lớp mạ sẽ bị cháy, hiệu suất dòng điện giảm rất nhanh. Mỗi dung dịch có giá trị pH tối ưu riêng, tương ứng với nồng độ muối kền, mật độ dòng điện và nhiệt độ dung dịch ấy.

Các dung dịch mạ kền nếu sản xuất ổn định, tuân thủ đúng chế độ mạ, thường xuyên làm sạch các tạp chất có hại,... có thể sử dụng mãi, không phải thay mới. Thành phần dung dịch và chế độ mạ kền được trình bày trong bảng 12.1.

Bảng 12.1 . *Dung dịch mạ kền sunfat*

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số					
	1	2	3	4	5	6
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	300-350	260-300	90	250-300	260-300	280-300
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45-60	40-60	200	40-60	40-60	10-15
H_3BO_3	30-40	35-40	40	30-40	30-40	25-40
1,4- butindiol 35%, ml/l	-	0,2	0,2	0,1	-	0,5
Sacarin	-	0,7-1,5	0,7-1,5	-	-	-
Formalin 40%, ml/l	-	-	-	-	0,6-1,0	0,5-1,0
Ftalimit	-	0,08-0,1	0,08-0,1	-	-	-
p.Aminobenzenesulfamat	-	-	-	-	0,18-0,25	-
pH	1,4-4,5	4-4,8	4-4,8	4,3-5	4,3-5,0	4,5-5,5
D_c , A/dm ²	2,5-10	4-6	4-6	2-6	2-7	2,5-3,5
Nhiệt độ , °C	45-65	55-60	55-60	50-60	50-60	50-60

Dung dịch 1 mạ kền mờ, mạ treo; khuấy và đun nóng dung dịch sẽ dùng được mật độ dòng điện cao; dùng để chống ăn mòn thiết bị hóa chất.

Dung dịch 2 mạ kền bóng trên thép, đồng; D_a không được quá $2,5 \text{ A/dm}^2$, lọc liên tục, mạ xử lý liên tục ở một ngăn riêng; khuấy bằng không khí nén (20 lít/ph cho 1 dm chiều dài cầu catot) có thể kết hợp lắc, rung, đu đưa catot; chiều dày phải chiếm $1/2 - 2/3$ chiều dày tổng.

Dung dịch 3 mạ bóng lên hợp kim kẽm đúc. Ftalimit dùng kết hợp với butindiol để tăng khả năng san bằng, làm cho lớp mạ láng mượt như satin, đồng thời còn mở rộng giới hạn của mật độ dòng điện làm việc.

Dung dịch 4 mạ kền bán bóng, không chứa lưu huỳnh (S), có độ bền chống ăn mòn cao, dùng làm lớp dưới cùng trong lớp mạ kền 2 hay 3 lớp; lọc liên tục, mạ xử lý liên tục ở một ngăn riêng, khuấy bằng không khí nén như ở dung dịch 2.

Dung dịch 5 cho lớp mạ chứa nhiều S nhất (0,14-0,20% S), dùng làm lớp giữa trong hệ mạ kền 3 lớp; chiều dày cỡ $1-2 \mu\text{m}$; khi mạ cần lọc và mạ xử lý liên tục, khuấy bằng không khí nén. Dung dịch 6 dùng để mạ bóng quay.

Pha chế dung dịch : Tất cả các dung dịch kền sunfat pha chế như sau. Các muối kền, muối clorua pha riêng trong nước mềm, nóng; axit boric, muối florua pha bằng nước mềm, sôi. Muối florua pha trong bể bằng chất dẻo. Bể để chứa dung dịch mạ phải được rửa sạch trước bằng H_2SO_4 hay HCl 3-5% (ngâm trong 2-4 h ở $50-60^\circ\text{C}$). Các dung dịch pha nói trên đem lọc chung vào bể đã rửa sạch, khuấy, đo và điều chỉnh pH bằng NaOH hay H_2SO_4 3%, sau 5-10 ph xác định lại pH và điều chỉnh cho đến khi đạt yêu cầu. Dung dịch đến đây có thể dùng để mạ kền mờ. Nhưng muốn pha thành bể mạ bóng nhất thiết phải tiếp tục làm sạch hóa học và mạ xử lý. Muốn vậy, cần chuyển dung dịch sang bể dự trữ rồi đưa pH đến 5-5,5, thêm 1-2 g/l than hoạt tính, 2 g/l thuốc tím hay 2 ml/l nước oxy già, và khuấy dung dịch liên tục trong 3 h. Sau đó để yên qua đêm, lọc và chuyển vào bể mạ. Đến đây dung dịch đã loại sạch các tạp chất hữu cơ, sắt và một phần kẽm. Để loại hết đồng và phần kẽm còn lại cần axit hóa dung dịch đến pH 2,5-3, treo catot bằng các tấm thép lượn sóng vác, khuấy bằng không khí nén, và mạ xử lý ở 45°C , với mật độ dòng điện $0,1-0,2 \text{ A/dm}^2$, điện thế khoảng 0,8-1,0 V cho đến khi được lớp mạ sáng.

Nếu pha bể mạ kền mờ bằng các hóa chất công nghiệp không sạch lắm cũng nên làm sạch hóa học và mạ xử lý như trên trước khi sử dụng.

Sau khi pha chế và làm sạch xong, cho thêm các chất bóng theo quy định; nên hòa tan và pha loãng các chất bóng bằng nước ấm trước khi rót vào bể mạ, sau đó phải khuấy đều.

Bảo dưỡng dung dịch : Nếu làm việc 3 ca/ngày thì mỗi ngày phân tích hóa học dung dịch một lần để làm căn cứ điều chỉnh nồng độ dung dịch. Xác định lượng tiêu tốn các phụ gia bóng thường căn cứ vào lượng điện (số ampe.giờ) đã thông qua dung dịch. Thường thường cứ 1000 A.h cần : 25-30 g 1,4- butindiol (tương đương với 80-120 ml BK-1 của Đại học Bách khoa Hà Nội sản xuất) ; 10-12 g đường hóa học; 10-15 g formalin. Hoặc, cứ 1 lít dung dịch mạ sau 1 ca làm việc liên tục cần bổ sung 0,13 ml 1,4- butindiol (35%), 0,02 ml formalin (40%); còn cloramin B bổ sung tuần 1 lần, đường hóa học và ftalimit bổ sung tuần 2 lần. Tất cả các chất bổ sung vào phải khuấy đều dung dịch trong 30-40 phút.

Hàng ngày phải kiểm tra và điều chỉnh pH bằng NaOH hay H_2SO_4 3%. Đo pH bằng giấy chỉ thị nhanh nhưng độ chính xác thấp, đo bằng pH-met chính xác hơn. Hiện nay có loại máy đo pH hiện số, cầm tay, nhỏ gọn như chiếc bút, dùng trong các xưởng mạ khá phù hợp.

Tạp chất và cách loại bỏ chúng : Mạ kền rất nhạy với tạp chất. Tạp chất lẫn vào dung dịch do dùng hóa chất không sạch, do anot tan sinh mùn cặn, do vật mạ rơi xuống đáy bể rồi tan ra, do bụi, nước rửa, do ăn mòn thiết bị, dụng cụ. Tạp chất hữu cơ do vật gia công dính dầu mỡ, dính thuốc đánh bóng, rửa chưa sạch đã đưa vào bể, do chất bóng bị phân hủy, do vải có hồ, dầu nhớt thôi ra, do vật liệu lót bể, sơn cách điện trên giá mạ chưa đóng rắn, ... Tạp chất khí chủ yếu do hydro thoát ra từ catot, khí CO_2 thoát ra khi dùng Na_2CO_3 để điều chỉnh pH, không khí lẫn vào do bơm, lọc, khuấy, ... chúng gây rỗ, giòn lớp mạ. Các tạp chất có hại nhất là Fe, Zn, Pb, Cu, Cr và chất hữu cơ.

Đồng làm nhám lớp mạ, tối ở vùng D_c thấp. Sắt làm lớp mạ rỗ, sọc dài, nhám khi pH cao. Kẽm làm lớp mạ tối, sọc đen hoặc nâu. Chỉ làm lớp mạ tối, bong thành vảy nhỏ như bột. Nhôm và silic làm nhám nhẹ bề mặt và làm mờ lớp mạ bóng khi dùng D_c trung bình và cao. Cr làm tăng nhẹ khả năng phân bố nhưng lại làm giảm tính bảo vệ của lớp mạ. Anion NO_3^- (do tẩy trong HNO_3 sau đó rửa không sạch) làm kền khó mạ, catot bị đen và lớp mạ dễ bong. Chất hữu cơ gây rỗ, giòn, nhám cho lớp mạ, làm mờ hay vệt mây trên lớp mạ bóng.

Hàm lượng tạp chất cho phép như sau (g/l) : Fe \leq 0,1; Zn \leq 0,01; Cu \leq 0,02; Pb \leq 0,001; Cr \leq 0,04; Sn \leq 0,02; S \leq 0,005; Al \leq 0,06; Ca \leq 0,5.

Mỗi lần bổ sung điều chỉnh dung dịch nên kết hợp xử lý để loại bỏ sắt, đồng và chất hữu cơ, đôi khi cả kẽm nữa.

Khi sắt trên 0,1 g/l phải xử lý bằng cách : axit hóa dung dịch đến pH 3,5-4,0 ; đun nóng lên 50-60 °C ; cho thêm H_2O_2 vào để oxy hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} , khuấy mạnh bằng không khí nén; kiểm hóa dung dịch đến pH 6,0 để kết

tủa Fe^{3+} dưới dạng $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Một số chất hữu cơ bị $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hấp phụ cũng được loại theo khi lọc bỏ kết tủa. Chỉnh lại pH và bắt đầu làm việc lại.

Khi hàm lượng đồng vượt quá 0,02 g/l phải loại chúng bằng cách axit hóa dung dịch đến pH 2,5-3 và xử lý điện với điện thế 0,8-1,0 V và mật độ dòng 0,1-0,2 A/dm², trên catot lượn sóng, trong nhiều giờ cho đến khi được lớp mạ sáng. Thường tiến hành khử bỏ đồng ngay sau mỗi lần khử sắt.

Có thể loại đồng nhanh chóng và triệt để bằng cách lọc dung dịch qua lớp bột kền kim loại. Khi đó đồng sẽ *thoát tiếp xúc* ra thành lớp kim loại bỏ, rơi, bám lên bột kền.

Kẽm vượt quá 0,01 g/l phải kết tủa loại bỏ nó bằng cách thêm nước vôi tôi vào dung dịch đến pH 6,1-6,3, khuấy mạnh. Khi đó kẽm sẽ kết tủa, nhưng sắt, đồng và một phần kền cũng kết tủa theo.

Tạp chất crom loại bằng cách cho 1,2 g/l thuốc tím hay 2,4 g/l chì cacbonat vào dung dịch. Hoặc bằng cách khử Cr^{6+} thành Cr^{3+} nhờ Ni kim loại ở pH thấp (3,0 và khuấy), sau đó tăng nhiệt độ lên 75 °C trong nhiều giờ và kết tủa Cr^{3+} ở pH cao (nhờ kền cacbonat).

Loại bỏ chất hữu cơ để khắc phục hiện tượng rỗ bằng cách cho 2 g/l than hoạt tính vào bể, khuấy liên tục trong một ca rồi lọc sạch.

Để dung dịch được luôn sạch về hóa học cũng như vật lý, đặc biệt với dung dịch mạ kền bóng, cần phải tiến hành làm sạch hóa học cho dung dịch mỗi tháng một lần (nếu làm 3 ca/ngày), và lọc dung dịch liên tục hay ngắt quãng qua lớp than hoạt tính và vải lọc với tốc độ 1-2 thể tích bể một giờ: mỗi tháng thay mới than một lần. Làm sạch bằng cách mạ xử lý cũng phải được tiến hành liên tục trong một bể riêng, cứ 3 h phải chảy được một thể tích bể mạ qua thiết bị xử lý này. Tại bể xử lý dung dịch được đun nóng lên 50-60 °C, dòng điện xử lý có điện thế 0,8-1,0 V, mật độ dòng 0,2-0,3 A/dm², catot bằng thép tấm lượn sóng đã mạ kền, luôn khuấy dung dịch bằng không khí nén.

Nên tổ chức chu trình lọc liên tục như sau : dung dịch từ đáy bể mạ được bơm sang máy lọc (có đặt than hoạt tính) cho hết các hạt cặn, rồi dẫn vào đáy bể mạ xử lý, dung dịch đi từ đáy bể lên, qua các khe giữa anốt và catot lượn sóng rồi chảy tràn vào ống gom và được dẫn xuống đáy bể mạ chính (cách xa chỗ đặt ống hút vào bơm) để làm việc. Tốc độ bơm, lọc và 2-3 thể tích bể mạ trong 1 h.

Khi mạ kền bóng cần tuân thủ các quy định sau : phải chuẩn bị bể mạ ở trạng thái sẵn sàng: cầu anốt và catot phải cọ rửa sạch sẽ; hệ thống khuấy và lọc phải hoạt động tốt; vật mạ nên tiếp điện trước khi treo vào bể. Không được ngắt điện hoặc lấy vật ra để xem khi đang mạ: không được điều chỉnh pH trong lúc đang mạ. Phải đi gang trước khi chạm vào vật đang mạ, nếu không sẽ bị lỗi tại chỗ đã bị sờ mó. Các móc treo anốt bằng đồng hay thép phải được bọc chất dẻo.

Các hư hỏng hay gặp khi mạ kền :

- Lớp mạ bị bong tróc. Do tẩy dầu mỡ, tẩy gỉ chưa sạch; do bị ngắt điện; do lẫn tạp chất hữu cơ; do lẫn tạp chất kim loại như Pb, Fe, Cu, Zn, Cr (loại bỏ kim loại tạp bằng mạ xử lý và làm sạch hóa học).

- Lớp mạ gai, nhám. Do dung dịch bị cặn đục; do tẩy rửa chưa sạch.

- Lớp mạ bị cháy. Do D_c lớn quá; nồng độ ion kền hay axit boric loãng quá; nhiệt độ quá thấp; pH quá cao.

- Lớp mạ có màu cam nhạt. Do dung dịch lẫn dầu mỡ, chất tẩy rửa (cần mạ xử lý, lọc qua than hoạt tính); do lẫn kiềm từ bể khác sang; do lẫn dung dịch đồng xyanua vào; do pH hơi cao; do lẫn kim loại lạ.

- Lớp mạ giòn, dễ nứt vỡ. Do pH quá cao hay quá thấp; quá thừa chất bóng; lẫn tạp chất hữu cơ hay kim loại.

- Lớp mạ không đủ độ bóng. Do thiếu chất bóng hoặc do D_c hay pH không đúng.

- Lớp mạ bị mờ. Do quá thiếu chất bóng : nếu mờ mọi chỗ, cần thêm chất san bằng; nếu chỉ mờ ở chỗ D_c cao, cần thêm chất bóng loại 1. Do nhiệt độ và pH không đúng quy định; do lẫn tạp chất hữu cơ hay tẩy dầu mỡ chưa sạch.

- Lớp mạ không láng, nhẵn. Do thiếu chất bóng loại 2 (butindiol ,...).

- Lớp mạ tối hoặc có chấm xám, trắng. Do dung dịch lẫn đồng, kẽm, và các kim loại nặng khác. Cần mạ xử lý cho dung dịch.

- Lớp mạ bóng nhưng giòn. Do lẫn tạp chất hữu cơ hay thiếu chất bóng loại 1 (đường hóa học, cloramin B ,...)

- Lớp mạ bị rỗ. Do dung dịch bị lẫn tạp chất hữu cơ hay kim loại. Cần làm sạch dung dịch và cho thêm chất thấm ướt bề mặt.

- Lớp mạ tối, đen ở những nơi có mật độ dòng điện bé. Do nồng độ kền hay clo quá thấp; do dùng D_c quá bé; do lẫn nhiều kim loại lạ; do lẫn chất hữu cơ; do lẫn dung dịch mạ crom sang, cần khử đến Cr^{2+} bằng bisunfit rồi tăng pH để kết tủa chúng; do tiếp điện kém; do tẩy dầu mỡ chưa sạch.

12.2.2. Mạ kền từ dung dịch sunfamat

Cấu tử chính là kền sunfamat $Ni(H_2NSO_3)_2$, có độ hòa tan ở 70 °C là 600 g/l. Để chống thụ động anot dùng kền clorua, để ổn định pH dùng axit boric. Dung dịch có nồng độ kền sunfamat cao cho phép dùng mật độ dòng điện lớn; mặt khác dung dịch có khả năng phân bố cao, cho lớp mạ có ứng suất rất bé, vì vậy dung dịch này được dùng rất phổ biến để mạ đúc, chế tạo khuôn điện hóa và nhiều ứng dụng khác. Khi mạ yêu cầu đun nóng, khuấy và lọc liên tục. Yếu điểm của dung dịch này là giá kền sunfamat tương đối đắt. Thành phần dung dịch và chế độ mạ của nó như sau :

<i>Thành phần và chế độ mạ</i>	<i>Dung dịch 1</i>	<i>Dung dịch 2</i>
Ni(H ₂ NSO ₃) ₂ , g/l	300-400	550-650
NiCl ₂ .6H ₂ O , g/l	12-15	5-15
H ₃ BO ₃ , g/l	25-40	30-40
Sacarin , g/l	0,5-1,5	-
pH	3,0- 4,2	3,5-4,5
D _c , A/dm ²	5 - 12	đến 90
Nhiệt độ , °C	20-60	60-70

Có thể cho thêm 0,1 - 1,0 g/l natri laurylsunfat để chống rỗ. Thêm trên 1 g/l coban để làm tăng độ cứng cho lớp mạ. Có thể thay kền clorua bằng kền bromua để làm cho anot dễ tan đồng thời cơ tính của lớp mạ lại tốt hơn. Ảnh hưởng của chế độ mạ đến chất lượng lớp mạ cũng giống như đối với dung dịch sunfat. Nhiệt độ tối đa của dung dịch chỉ nên đến 60-70 °C, cao hơn sẽ làm phân hủy nhanh sunfamat. Dung dịch kền sunfamat rất nhạy với tạp chất kim loại nặng, nhất là chì, nên phải dùng hóa chất sạch và thường xuyên bảo dưỡng.

Pha chế dung dịch : Kền sunfamat hòa tan vào nửa thể tích bể bằng nước nóng 60 °C, thêm kền clorua. Axit boric hòa tan riêng trong nước sôi rồi đổ chung vào hỗn hợp trên. Thêm nước đến thể tích quy định. Để loại bỏ kim loại nặng tạp chất, khuấy dung dịch và thêm dần kền cacbonat vào để đưa pH lên 5,5; cho thêm 1,2 ml/l H₂O₂ và khuấy liên tục ít nhất trong 4 h, giữ dung dịch ở nhiệt độ 60 °C. Tạp chất hữu cơ loại bỏ bằng cách thêm 2-5 g/l than hoạt tính, khuấy trong 8 h rồi lọc sạch, tiếp đó dùng axit sunfamic 10% điều chỉnh dung dịch đến pH quy định và mạ xử lý dung dịch với D_c = 0,5 A/dm² nhờ catot thép lượn sóng.

12.3. MẠ KỀN NHIỀU LỚP

Mạ kền bóng có nhiều ưu điểm về công nghệ và cho lớp mạ có độ trang sức cao, nhưng lớp mạ kền bóng (1 lớp) có nhiều nhược điểm so với lớp mạ kền mờ như thấm nhiều hydro hơn, ứng suất nội lớn hơn, lẫn nhiều tạp chất hơn, cơ tính kém hơn, độ lỗ nhiều hơn, vì vậy tính chống ăn mòn cũng kém hơn, nên chỉ dùng cho vật làm việc ở điều kiện ăn mòn yếu, và chiều dày khi đó phải đảm bảo từ 5 đến 12 μm. Để khắc phục hiện tượng yếu kém này, ngoài việc nghiên cứu cải tiến thành phần dung dịch và chế độ mạ ra còn có một giải pháp khác về công nghệ là mạ nhiều lớp. Mạ lót đồng trước khi mạ kền để tăng khả năng bảo vệ cho lớp mạ là điều đã được mọi người thừa nhận từ lâu. Riêng kền cũng được mạ thành nhiều lớp để tăng tính bảo vệ cho nó :

- *Mạ hai lớp kền* : Lớp dưới bán bóng, có điện thế dương hơn lớp bóng ở trên từ 0,12 đến 0,2 V, cho nên nếu xảy ra ăn mòn thì lớp trên bị hòa tan trước (chứ không phải nền thép), và chỉ khi lớp trên bị mòn hết mới bắt đầu ăn mòn nền thép tại các lỗ xốp do các vi pin Fe-Ni₂ (bán bóng) hoạt động. Nhưng lớp kền bán bóng Ni₂ (mạ từ dung dịch số 4, bảng 12.1) chiếm 50-70% chiều dày tổng và bản thân kền bán bóng dẻo hơn và ít xốp hơn kền bóng Ni₁ (do nó không chứa lưu huỳnh) nên hạn chế được tốc độ ăn mòn. Lớp kền bóng ở trên (mạ từ dung dịch số 2, bảng 12.1) chứa 0,08-0,1 % S, do chất bóng phân hủy ra rồi lẫn vào làm điện thế của nó chuyển về âm hơn và trở thành lớp mạ anot so với lớp kền ở dưới.

- *Mạ ba lớp kền* : giữa hai lớp kền nói trên, mạ xen thêm một lớp kền mỏng 1,5-2 μm chứa nhiều S nhất (0,14-0,20% S) từ dung dịch số 5 (bảng 12.1). Do đó điện thế của nó âm hơn cả lớp kền bóng ở trên, cho nên khi xảy ra ăn mòn, nó bị hòa tan trước tiên, và lan theo chiều ngang, nhưng nó nằm ở dưới nên không ảnh hưởng gì đến vẻ đẹp bên ngoài của toàn lớp mạ. Khi mạ không cần rửa mỗi khi chuyển vật mạ từ bể kền này sang bể kền khác.

- *Mạ kền composit* : Gần đây người ta chú ý nhiều đến các lớp phủ điện hóa composit vì chúng có nhiều tính chất cơ lý hóa rất đặc biệt. Các lớp phủ composit điện hóa có thể chế tạo trực tiếp ngay trên bề mặt vật cần phủ mà không phải gia công nhiệt hay cơ gì thêm. Gần như tất cả các lớp phủ composit điện hóa đều lấy lớp mạ kền làm cơ sở. Lớp mạ kền composit được tạo ra từ dung dịch sil-nickel. Sil-nickel là một dung dịch mạ kền bình thường có cho thêm các hạt rắn, trơ, rất nhỏ mịn và luôn được khuấy động thật mạnh thành một dung dịch huyền phù. Khi thông dòng điện qua dung dịch sẽ xảy ra hiện tượng kết tủa kền cùng với các hạt rắn thành composit, các hạt trơ này che lấp các khiếm khuyết của lớp mạ kền, tạo nên lớp phủ có nhiều ưu điểm nổi trội.

Kết tủa thành lớp phủ composit điện hóa diễn ra theo các bước sau :

1) Các hạt trơ chạm vào bề mặt catot : giai đoạn này thực hiện được là nhờ khuấy mạnh dung dịch bằng không khí nén. Đun nóng dung dịch cũng có tác dụng tương tự. Lớp mạ có tính dễ hút, bám các hạt rắn;

2) Các hạt rắn gắn lên bề mặt đang mạ : giai đoạn này thực hiện được nhờ lực hấp phụ tác dụng lên các hạt. Lực gắn bám phụ thuộc vào sức căng bề mặt, thành phần dung dịch và nhiều yếu tố khác;

3) Chôn lấp các hạt rắn bám trên bề mặt vào lớp mạ : giai đoạn này phụ thuộc vào tính chất của bản thân lớp mạ kim loại và các hạt rắn. Kền là kim loại có ái lực với hầu hết các loại hạt rắn thông dụng, do đó nó dễ dàng cùng với các hạt rắn tạo thành lớp phủ hỗn hợp, không gạt, đẩy các hạt này ra ngoài lớp mạ.

Các hạt trợ làm từ các vật liệu borua, cacbua, bột mài, nhôm oxyt các loại hạt này không hòa tan trong nước, trong dung dịch, không dẫn điện và không biến màu. Nồng độ hạt phụ thuộc vào mật độ dòng điện và thời gian mạ. Kích thước hạt từ 0,01-0,02 μm thì nồng độ hạt tối ưu là 0,5 -1,0 g/l. Dùng các loại hạt khác nhau hay hỗn hợp các loại hạt ấy có thể sẽ được các lớp composit có tính bảo vệ cao và độ chịu mài mòn, chịu nhiệt lớn.

Khi kết thúc mạ sil-nickel, trên bề mặt lớp phủ còn rất nhiều hạt trợ chưa được chôn lấp kín hết; khi mạ crom chồng lên, crom chỉ kết tủa lên bề mặt nền, không mạ được lên các hạt trợ (không dẫn điện), kết quả là tạo thành lớp crom vì xốp có mật độ lỗ rất lớn 20 000 - 100 000 lỗ/ cm^2 . Lớp mạ như vậy có tính bảo vệ rất cao, hơn hẳn các hệ mạ truyền thống Cu-Ni-Cr, cho nên có thể bỏ được lớp đồng lót mà vẫn bảo vệ rất tốt. Khi xảy ra ăn mòn, khe hẹp bao quanh hạt, tiếp giáp với kim loại bị ăn mòn trước tiên; sản phẩm ăn mòn sinh ra lấp kín các lỗ vì xốp của crom, ngăn cản không cho phá hủy tiếp nữa.

Bằng cách mạ nền composit còn có thể chế tạo ra các đầu mũi khoan, mũi doa,... có các cỡ hạt mài (tức các hạt trợ) khác nhau.

Sau đây là một vài dung dịch sil-nickel và chế độ làm việc của chúng :

<i>Thành phần, g/l</i>	<i>Dung dịch 1</i>	<i>Dung dịch 2</i>
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	260-280	280-320
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40-60	40-60
H_3BO_3	30-35	30-35
1,4- Butindiol (100%)	0,2-0,3	0,13-0,2
Sacarin	0,7-1,2	1,5- 2,5
Caolan (rất mịn)	0,3-2,0	1- 20
Aerosil A-380	-	0,1-2
pH	3-4,8	3-4
Nhiệt độ, $^{\circ}\text{C}$	50-60	50-60
D_c , A/ dm^2	2-3	2-7
D_a , A/ dm^2	2,5-2	2

Khi mạ từ dung dịch sil-nickel không nên lọc liên tục, chỉ nên lọc và làm sạch dung dịch định kỳ; cũng không nên dùng các chất hoạt động bề mặt sinh nhiều bọt. Để hạt rắn phân bố đều trong toàn bộ thể tích dung dịch cần khuấy mạnh bằng không khí nén với lưu lượng 6 lít/ph cho 1 dm^2 bề mặt.

Pha chế và làm sạch dung dịch cũng làm giống như các dung dịch mạ nền bóng khác. Chất bóng cho vào sau khi đã làm sạch dung dịch. Hạt rắn hòa thành bột nhão 200g/l rồi mới rót từ từ vào bể đang khuấy mạnh và liên tục. Cứ sau 1000 Ah cần thêm 12-14 g sacarin, 80-100 ml 1,4- butindiol (35%). Nồng độ hạt rắn phân tích theo phương pháp trọng lượng và điều

chính theo kết quả phân tích. Thông thường mức tiêu tốn các chất này cho 1 μm là : sacarin 1,2-1,4 g/m^2 ; 1,4- butindiol 0,24 g/m^2 ; caolan 0,14 g/m^2 .

Khi pH cao quá lớp phủ sẽ nhám, sần sùi. Nồng độ hạt rắn cao quá sẽ làm lớp mạ kém bóng. Các hiện tượng hư hỏng khác cũng giống như mọi dung dịch kền bóng thông thường.

- *Phân phối chiều dày giữa các lớp kền trong hệ mạ kền nhiều lớp* nên theo các quy định ở bảng 12.2 sau đây :

**Bảng 12.2. Phân phối chiều dày mỗi lớp
trong hệ mạ kền nhiều lớp**

Loại lớp mạ (trong hệ mạ kền nhiều lớp)	Yêu cầu độ bóng	Hàm lượng S, %	% chiều dày của toàn hệ Ni	
			hai lớp	ba lớp
Lớp dưới (gắn nền nhất)	bán bóng (s)	< 0,005	> 60	> 50
Lớp giữa (nhiều S nhất)	bóng (b)	> 0,15	-	10
Lớp ngoài (giáp lớp Cr)	bóng (b)	0,04 - 0,15	< 40	< 40

12.4. MẠ KỀN ĐẶC BIỆT

12.4.1. Mạ kền đen

Các dụng cụ quang học như kính hiển vi, máy ảnh, kính đeo mắt ,... thường mạ kền đen để có khả năng hấp phụ ánh sáng tối đa. Nhiều vật dụng quân sự cũng mạ kền đen. Màu sắc từ xám sẫm đến đen sẫm.

Lớp mạ kền đen có độ bền ăn mòn và mài mòn thấp, độ dẻo và độ gắn bám với kim loại nền kém, nhất là trên nền thép, nên cần phải mạ lót đồng bóng hay kền bóng trước khi mạ kền đen. Mạ lót kẽm cũng cho lớp kền đen đều và đẹp. Lớp kền đen chỉ nên dày 0,5-1 μm .

Dung dịch 1 mạ ở điện thế 0,8-1,0 V trong 20-30 ph, anot kền hay grafit. Điều chỉnh pH bằng H_2SO_4 3% hay ZnCO_3 .

Dung dịch 2 dùng trong công nghiệp máy quang học. Anot kền và kẽm.

Dung dịch 4 mạ tĩnh với D_c đến 2 A/dm^2 , còn khi mạ quay chỉ dùng D_c 0,1-0,2 A/dm^2 .

Sau khi mạ kền đen xong có thể đánh bóng nhẹ, thụ động trong dung dịch $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 5% rồi tẩy dầu, lau khô.

Bảng 12.3. Thành phần dung dịch và chế độ mạ kền đen

Thành phần (g/l) và chế độ mạ kền đen	Dung dịch số			
	1	2	3	4
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50-60	65-75	120-150	-
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	67,5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	15-20	-	-	-
NH_4Cl	-	-	-	67,5
$\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-	45-50	-	-
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	-	-	30-40	-
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20-25	30-40	-	-
ZnCl_2	-	-	-	11,2
NaCNS	-	15	-	-
NH_4CNS	15-20	-	-	-
NaCl	-	-	-	22,5
H_3BO_3	-	20	20-25	-
Axit xitric	2-3	-	-	-
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	-	-	-	11,2
pH	5-5,5	5,2-5,5	4,5-5,5	6,0-6,3
$D_c, \text{A/dm}^2$	0,1-0,15	1,0-1,5	<0,5	<2
Nhiệt độ, °C	18-25	45-55	20-60	24-38

12.4.2. Mạ kền xốp

Mạ kền xốp có nhiều ứng dụng :

- Chế tạo lá kền mỏng 10-40 μm có nhiều lỗ nhỏ, chiếm đến 50-70% diện tích, để làm túi lá cực lamel trong các ắc quy kiềm. Muốn vậy phải dùng catot bằng titan hay thép không gỉ, đem phun cát bằng loại hạt có kích cỡ tương đương với lỗ xốp yêu cầu ở lá kền. Sau đó tẩm vazelin lên bề mặt catot rồi lau khô, chỉ trong các lỗ nhỏ ly ty mới còn lại vazelin và từ đó sẽ tạo thành các lỗ thủng cho lớp mạ. Mạ kền trong các dung dịch thông thường. Lá kền bóc ra ủ ở 500-600 °C trong chân không hay trong khí trơ để làm dẻo nó.

- Chế tạo xúc tác kền có hoạt tính cao, tức có bề mặt rất phát triển, trên nền bằng lưới kim loại. Cách làm : cho 75-150 g/l bột kền kim loại rất mịn vào dung dịch mạ kền và mạ trong điều kiện khuấy thật mạnh dung dịch để bột luôn ở trạng thái huyền phù, dùng mật độ dòng điện lớn 10-12 A/dm^2 và ở nhiệt độ 40-50 °C.

- Chế tạo màng lọc bằng kền kim loại cũng làm tương tự như trên: cho 0,5-4% trọng lượng bột mịn polyetylen hay bột mịn chất dẻo nào đó vào dung dịch mạ kền. Catot là khuôn bằng titan hay thép không gỉ đã đánh bóng thật nhẵn. Sau khi mạ, tách lớp kim loại mạ ra và ủ ở 400-450 °C cho cháy hết chất hữu cơ.

12.4.3. Mạ kền lên thép không gỉ

Để mạ kền lên thép không gỉ, thép chịu axit, thép chịu nhiệt, ... tiến hành theo quy trình sau : treo vật mạ lên giá; tẩy dầu anốt; rửa nước nóng; treo không điện vào bể chứa dung dịch gồm : 200-250 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 150-200 ml/l HCl trong 1 h ở 15-20 °C, sau đó thông dòng điện qua để mạ kền với $D_c = 5-10 \text{ A/dm}^2$ trong 1 h; anốt kền. Sau đó rửa vật mạ trong nước lã rồi chuyển sang bể mạ kền sunfat thông thường và mạ đến chiều dày mong muốn.

12.4.4. Mạ kền cho vật làm bằng bột sắt nén kết

Những vật này có độ xốp rất lớn, đến 40-70%, nên rất dễ bị ăn mòn, chỉ sau khi chế tạo vài ba giờ đã thấy có hiện tượng gỉ. Mạ kền bóng dày 10-15 μm để bảo vệ các vật này tỏ ra có hiệu quả hơn cả. Mạ kền vẫn tiến hành theo các quy trình thông thường, nhưng riêng khâu tẩy dầu điện hóa thì chỉ tẩy anốt trong dung dịch không đun nóng sau :

Na_2CO_3	75 g/l
Na_3PO_4	75 g/l
Chất nhũ hóa sunfanal	1-3 g/l
D_a	4-5 A/dm^2
Thời gian	15-20 ph

Sau đó cần rửa kỹ và lâu trong nước, các khâu sau cũng vậy.

12.4.5. Mạ kền lên nhôm và hợp kim nhôm

Có nhiều cách làm :

- Zincat hóa bề mặt nhôm trước khi mạ kền lên: tùy theo thành phần của nhôm và hợp kim nhôm mà tẩy rửa bề mặt nó một cách thích hợp, sau đó phủ một lớp kẽm như đã nói ở mục 11.3.3 rồi mạ kền lên từ dung dịch sunfat một cách bình thường, không có gì đặc biệt. Cách này cho độ gắn bám cao giữa kền với nhôm và hợp kim của nó.

- Mạ trực tiếp kền lên nhôm và hợp kim nhôm theo quy trình sau : tẩy vật cần gia công trong xút 10-15% ở 60-70 °C cho đến lúc sạch hết tạp chất bề mặt (từ 10-15 s đến 1-2 ph); tẩy sáng bằng HNO_3 15-20% trong 2-3 ph ở nhiệt độ thường. Các hợp kim nhôm có cách tẩy riêng. Sau đó ngâm không điện 1-2 ph trong dung dịch sau rồi mới bắt đầu mạ:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200 g/l
H_3BO_3	25 g/l
NaF	2 g/l
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	2 g/l
Nhiệt độ	50 °C
pH	4,5-5,4

D_c	1,0-1,5 A/dm ²
Hiệu suất dòng điện	90%

Anot - kền, lồng trong túi vải polypropylen. Chiều dày lớp mạ tối đa 30 μm , có độ gắn bám tốt.

Mạ kền lên hợp kim mangan và hợp kim kẽm đúc phải có lớp đồng lót, như đã nói ở mục 11.3.4.

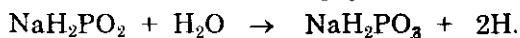
12.4.6. Mạ kền cho các vật có hình dạng phức tạp

Nhiều trường hợp cần mạ kền ăn sâu vào các khe khuất, lỗ, rãnh,... cho các vật mạ đặc biệt mà các dung dịch mạ thông thường không thực hiện được. Khi đó phải dùng dung dịch mạ kền đặc biệt, có khả năng phân bố cao; sau đây là một dung dịch thuộc loại này: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 30 g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 38 g/l, H_3BO_3 25 g/l, Na_2SO_4 khan 180 g/l; $D_c = 0,2 - 1,0 \text{ A/dm}^2$, nhiệt độ 40- 50 °C, pH 4,5-5,5. Thấy rằng, trong phạm vi các quy định trên, khả năng phân bố càng lớn khi dùng mật độ dòng điện càng thấp, nồng độ natri sunfat càng lớn và pH, nhiệt độ dung dịch càng cao.

12.5. MẠ KỀN HÓA HỌC

Mạ kền hóa học cho lớp phủ dày đều ngay cả trên vật có hình thù rất phức tạp. So với lớp mạ kền điện hóa, lớp mạ kền hóa học có độ cứng, độ chịu mài mòn cao hơn, vì vậy nó thường được mạ cho vật làm việc trong điều kiện ma sát, nhất là ma sát khô. Lớp mạ lại ít xốp, khá đẹp nên còn được dùng làm lớp phủ bảo vệ-trang sức.

Phản ứng chính của quá trình mạ kền hóa học là sự tương tác giữa natri hypophosphit với ion kền. Trong dung dịch nước, natri hypophosphit bị thủy phân, tạo thành natri photphit và hydro nguyên tử:

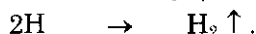


Hydro nguyên tử hấp phụ lên bề mặt kim loại nên rồi khử ion kền thành kền kim loại và axit được sinh ra:



Đồng thời hydro nguyên tử tác dụng với các anion H_2PO_2^- và H_2PO_3^- , khử photpho đến trạng thái nguyên tố, vì vậy mà lớp mạ kền hóa học luôn chứa P.

Khi mạ kền hóa học còn luôn luôn có hydro thoát ra:



Có đến trên 60% hydro sinh ra đã mất đi theo phản ứng này.

Trong điều kiện bình thường phản ứng khử kền không thể xảy ra được. Muốn phản ứng khử này xảy ra phải có mặt chất xúc tác. Chính một số kim loại nền như sắt, titan, nhôm và cả kền nữa đều là chất xúc tác cho phản ứng.

Trường hợp mạ kền hóa học cho kim loại nền không có tính xúc tác cho phản ứng này như đồng, bạc, ... thì cần phải cho chúng tiếp xúc với kim loại âm hơn như nhôm, hoặc cấp cho chúng dòng xung trong thời điểm ban đầu. Mạ kền hóa học lên chì, cadimi, thiếc, ... hiện còn tồn tại nhiều khó khăn. Tuy nhiên có thể mạ được kền hóa học lên vật phi kim bằng thủy tinh, gốm sứ, chất dẻo. Trước khi mạ phải hoạt hóa bề mặt theo các phương pháp thông thường.

Hàm lượng photpho trong lớp mạ dao động từ 3% đến 12% tùy theo pH : hàm lượng P giảm theo sự giảm độ axit. Bởi vì khi pH tăng, tốc độ khử ion kền tăng lên nhanh hơn tốc độ khử photpho.

Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ mạ kền hóa học là nhiệt độ, nồng độ và tỷ lệ giữa natri hypophotphit và muối kền, bản chất và nồng độ các phụ gia hữu cơ.

Nhiệt độ mạ kền hóa học duy trì ở 80-90 °C. Nâng cao nhiệt độ từ 80 đến 90 °C tốc độ kết tủa tăng lên 1,5 lần, còn khi giảm xuống đến 70 °C quá trình kết tủa gần như ngừng hẳn.

Mạ kền hóa học diễn ra ở pH 4-4,5 và ở pH 8-10, tức là có 2 loại dung dịch : axit và kiềm. Đối với dung dịch axit nếu để pH < 4 quá trình kết tủa sẽ ngừng lại; còn khi pH > 5,5 sẽ làm thủy phân muối kền, lúc đó các hạt kền hydroxyt trở thành các trung tâm phân hủy dung dịch mạ và có thể diễn ra hiện tượng bề "tự phóng điện", nghĩa là kền kim loại thoát ra trong toàn khối dung dịch.

Trong khi mạ kền hóa học luôn luôn sản sinh ra axit (H^+), nên cần thiết phải dùng chất đệm như CH_3COOH , $(CH_2COOH)_2$, ... Chất tạo phức được dùng trong dung dịch nhằm ngăn cản sinh ra kền photphit ở dạng kết tủa nên đã kéo dài được thời hạn sử dụng dịch.

Dung dịch qua mỗi lần mạ thường tiêu hao khoảng 10-15% các cấu tử ban đầu, riêng chất đệm là bị tiêu hao toàn bộ. Tuy vậy quá trình mạ này vẫn thuộc loại khá đơn giản nên được dùng nhiều trong công nghiệp.

Ngoài chất đệm và chất tạo phức, dung dịch còn có một lượng nhỏ chất ổn định đặc biệt như các cation của Sb, Bi, As, ...

Dung dịch axit cần đảm bảo tỷ lệ tối ưu (tính theo số phân tử gam) giữa muối kền và natri hypophotphit là 0,4. Độ axit được ổn định bằng chất đệm. Kền photphit tích tụ trong dung dịch gây ảnh hưởng xấu đến quá trình kết tủa : Các hạt rắn photphit khó tan nằm lơ lửng trong dung dịch rồi bám lên mặt vật mạ tạo thành lớp mạ nhám. Nếu cho vào dung dịch chất tạo phức kiểu : $CHOH(CH_2OH)_2$ (glycerin), $HO.CH_2CO_2Na$, $(CH_2.CO_2Na)_2$, ... chúng sẽ liên kết với kền thành ion phức khó phân ly, ngăn cản được một phần việc tạo thành các photphit khó tan. Quá trình mạ diễn ra ở 80-100 °C. Vì độ axit của

dung dịch luôn luôn tăng lên do tạo thành axit photphoric nên phải dùng NaOH 1-2% hay NH_4OH 25% pha loãng (1:10) để trung hòa.

Dung dịch axit có nhiều ưu điểm hơn so với dung dịch kiềm : ổn định hơn; tốc độ kết tủa nhanh hơn; lớp mạ có tính bảo vệ cao hơn.

Dung dịch kiềm ngoài muối kền và natri hypophosphit còn có các chất tạo phức amoniac và axit xitric nên thời hạn sử dụng dung dịch để kết tủa được lâu hơn. Độ hòa tan các photphit trong dung dịch kiềm cao hơn so với dung dịch axit. Do đó chừng nào photphit tích tụ trong dung dịch chưa vượt quá 340 g/l thì vẫn chưa có tác hại gì. Từ dung dịch kiềm có thể mạ cho thép bền ăn mòn, nhôm, titan, ... Khi mạ thoát nhiều hydro từ bề mặt vật mạ.

Bảng 12.4. *Dung dịch mạ kền hóa học*

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số				
	1	2	3	4	5
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ hay $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20-25	20-25	20-25	20-50	20-30
NaH_2PO_2 (loại kỹ thuật)	25-30	20-25	15-20	10-25	10-25
Anhidrit maleic	1,5-2,0	-	-	-	-
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	40-50	-	-	-	-
NH_4Cl	-	-	-	35-55	-
CH_3COOH , (đồng bằng)	20-25	-	-	-	6-10
CH_3COONa	-	10-15	-	-	8-15
Glycol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-	7-20	-	-	-
PbS	-	0,001-0.050	-	-	-
Tioure	-	-	0,001	-	0,001-0,002
H_3BO_3	-	-	5-15	-	-
$\text{CH}_3\text{CHOH.CO}_2\text{H}$ 40%, ml/l	-	-	35-445?	-	-
Natri xitric	-	5,0-5,5	-	35-55	-
pH	5,0-5,5	90-95	4,6-5,0	7,5-9,0	4,1-5,0
Nhiệt độ, °C	90-95	1-2	88-92	78-88	85-95
Mật độ tải, $\text{dm}^2/\text{lít}$	1-2	15-25	1-2	1-2	1-2
Tốc độ kết tủa, $\mu\text{m/h}$	18-25	4-8	8-12	8-12	10-15
Hàm lượng P, % trọng lượng	7-10	-	3-7	3-7	3-7

Nhiệt độ có ảnh hưởng nhiều đến tốc độ mạ. Tăng nhiệt độ từ 80 lên 90 °C, tốc độ mạ tăng lên 1,5 lần. Độ axit của các dung dịch kiềm được điều chỉnh bằng cách thêm NH_4OH 25% cho đến khi chuyển từ màu lục sang màu xanh sẫm.

Pha chế dung dịch không có gì đặc biệt. Tất cả các cấu tử hòa tan riêng trong một ít nước nóng rồi đổ chung vào bể, sau đó thêm amoniac và khi

nhệt độ trong khoảng 60-65 °C đổ dung dịch đặc của hypophosphit vào. Thành phần một số dung dịch và chế độ mạ được trình bày ở bảng 12.4.

Lớp mạ kền hóa học có cấu trúc lớp vô định hình; có nhược điểm là giòn khi dày trên 10 μm . Sau khi gia công nhiệt lớp mạ sẽ có cấu trúc tinh thể là dung dịch rắn của Ni với lượng nhỏ P và hợp chất Ni_3P . Hàm lượng P chiếm từ 4-8% đối với dung dịch kiềm và 8-10% đối với dung dịch axit.

Gia công nhiệt làm cho độ cứng lớp mạ tăng lên, nhất là đối với lớp mạ có hàm lượng P càng lớn. Độ cứng sau gia công nhiệt có thể lên tới 8400-11800 MPa. Gia công nhiệt cho các vật mạ bằng thép ở 300-400 °C, bằng nhôm ở 275-280 °C, bằng đồng ở 375-385 °C. Thời gian gia công nhiệt 1 h. Khi gia công nhiệt cấu trúc lớp mạ thay đổi có kèm theo hiện tượng toả nhiệt và thay đổi thể tích, vì thế phải tăng nhiệt độ lên từ từ, nếu không lớp mạ sẽ bị phá hỏng.

Độ gắn bám của lớp kền-phospho tốt hơn lớp mạ kền điện hóa. Lớp kền hóa học dày đều từ trong ra ngoài, lấp đầy các lỗ rỗ, san bằng các chỗ nhám. Chiều dày lớp mạ chênh nhau không quá 10%. Vì vậy thường mạ kền hóa học cho các vật có độ chính xác cao như bộ đôi pittông-xilanh của bơm dầu cao áp cho động cơ diesel, các chi tiết bé trong đồng hồ, thiết bị quang học, ... hoặc mạ lên chất dẻo để tạo bề mặt dẫn điện (xem mục 16.4.2).

Lớp mạ kền - phospho bảo vệ tốt lại ít xốp nên được dùng để bảo vệ các nắp, cửa đẩy kín các buồng hơi quá nhiệt hay không khí làm việc đến 700 °C. Lớp mạ kền-phospho còn dùng cho các bề mặt làm việc ma sát để tăng độ chịu mài mòn, giảm hệ số ma sát; dùng rất thuận lợi để phục hồi kích thước cho các tiết máy đã mòn, nhất là các chi tiết rất lớn.

Tốc độ kết tủa kền hóa học dao động từ 10 đến 25 $\mu\text{m/h}$ tùy theo thành phần dung dịch. Mạ kền hóa học có thể tiến hành trong dung dịch tĩnh hay chảy. Trong dung dịch chảy, nồng độ luôn được giữ không đổi nhờ sự tuần hoàn dung dịch thành chu trình khép kín: từ bình phản ứng, nơi xảy ra quá trình kết tủa, dung dịch được đưa sang bộ phận trao đổi nhiệt để làm nguội xuống 55 °C, sau đó bơm qua máy lọc, rồi tự chảy vào bể điều chỉnh nồng độ và lại quay về bình phản ứng. Trong thiết bị chuyên dụng mạ kền hóa học có các dụng cụ điều chỉnh tự động để khống chế pH và nhiệt độ.

12.6. HOÀN THIÊN LỚP MẠ KẸN

12.6.1. Oxy hóa ở nhiệt độ cao lớp mạ kền trên kim loại đen và màu

Lớp mạ kền điện hóa có nhiều lỗ xốp, muốn kín thường phải mạ nhiều lớp Cu-Ni-Cr có tổng chiều dày 40-50 μm mới bảo vệ tốt được. Lớp mạ kền 10-15 μm muốn có tính bảo vệ tốt phải nung ở 900 °C trong ít nhất một h; khi đó trên mặt sinh ra lớp kền oxyt NiO màu xanh, dày 5-7 μm . Lớp này có

độ chịu nhiệt đến 1980 °C và có tỷ trọng riêng 7,45 g/cm³, tức là có sự tăng thể tích ở lớp bề mặt, nên đã lấp kín mọi rãnh, lỗ xốp xuyên thủng hay không xuyên thủng làm cho lớp mạ kền mỏng cũng trở nên kín hoàn toàn. Mặt khác khi nung đến 900 °C còn xảy ra hiện tượng khuếch tán giữa chúng : Ni khuếch tán vào thép và thép vào Ni, làm mất đi các lỗ xốp, đồng thời tạo nên vùng chuyển tiếp giữa lớp mạ và nền làm tăng độ gắn bám lên rất nhiều.

Lớp kền oxyt NiO có tính cách điện, tùy theo nhiệt độ và thời gian nung mà tính cách điện của nó cao hay thấp, trong điều kiện nung nói trên, màng oxyt này có thể chịu được điện thế 10-15 V, tức là đủ để khắc phục được hiện tượng ăn mòn điện hóa.

12.6.2. Nhuộm màu cho kim loại và hợp kim từ dung dịch mạ kền

Để nhuộm màu điện hóa cho các vật bằng kim loại từ dung dịch mạ kền thành các màu khác nhau trước tiên phải mạ đồng hoặc kền trong dung dịch bất kỳ rồi treo vào bề mạ kền có thành phần và chế độ nhuộm màu như sau :

NiCl ₂ .6H ₂ O	50-100 g/l
NH ₄ Cl	30-60 g/l
Tioure	15-30 g/l
Nhiệt độ	15-25 °C
pH	4,5-5,5
D _c	0,02-0,2 A/dm ²

Anot bằng kền tấm. Thời gian nhuộm phụ thuộc vào màu sắc cần chọn, thường dao động trong giới hạn từ 5 đến 15 ph. Nhuộm xong, rửa sạch, sấy khô và phủ lớp sơn mỏng không màu bằng cách nhúng hay phun (tham khảo thêm ở mục 11.4.2).

12.6.3. Thụ động lớp mạ kền

Để nâng cao tính bảo vệ cho lớp mạ kền điện hóa trên nền thép trong môi trường không khí, sau khi mạ kền đem thụ động chúng trong dung dịch K₂Cr₂O₇ 120-130 g/l ở 85-95 °C trong thời gian từ 10 ph trở lên. Sau đó rửa sạch, sấy khô. Khi đó kim loại nền trong các lỗ thủng của lớp mạ kền bị thụ động và tính bảo vệ của lớp mạ được tăng lên. Trong điều kiện khí quyển tính bảo vệ này được bảo toàn, không bị mất đi theo thời gian.

13.7. BÓC LỚP MẠ KỀN HỎNG

Có nhiều cách bóc bỏ lớp mạ kền hỏng để mạ lại :

- Hòa tan anot lớp mạ kền trong H_2SO_4 có tỷ trọng 1,6 ở 15-25 °C với $D_a = 5-10 A/dm^2$. Catot bằng chì. Lớp mạ đồng lót không tan được. Nếu nồng độ axit sunfuric loãng hơn thì kim loại nền cũng bị hòa tan. Dùng để bóc lớp kền trên thép, đồng, đồng thau. Đôi khi còn thêm phụ gia đồng sunfat, glycerin vào dung dịch.

- Hòa tan anot lớp mạ kền trong dung dịch $NaNO_3$ 300-400 g/l ở nhiệt độ thường với $D_a = 5-10 A/dm^2$. Catot bằng chì. Lớp đồng lót cũng bị hòa tan. Dùng để bóc lớp kền trên nền thép, tốc độ khá nhanh.

- Nhiều chế phẩm hữu cơ bán sẵn pha với axit, kiềm hay xyanua thành dung dịch hòa tan hóa học lớp mạ kền rất nhanh và tốt. Ví dụ, chế phẩm Udystrip 456 pha với H_2SO_4 để hòa tan lớp kền trên nền đồng và hợp kim đồng; chế phẩm Udystrip 402 pha với NaCN để hòa tan lớp kền trên nền thép; hoặc các chế phẩm của Nhật Bản mang các tên Top Rip, Safe Rip, ... cũng có tác dụng tương tự.

12.8. KIỂM TRA DUNG DỊCH MẠ KỀN BẰNG BÌNH HULL

Để kiểm tra dung dịch mạ kền điện phân người ta thường dùng bình Hull (xem hình 6.2, mục 6.1). Dòng điện tổng đi qua bình là 2 A; chỉ khi dùng để phát hiện tạp chất kim loại hay chất hữu cơ mới dùng dòng điện bé hơn, từ 0,05 đến 0,25 A.

Catot Hull bằng đồng thau hay thép được gia công cơ, hóa, điện hóa, ... như các sản phẩm mạ khác. Sau khi mạ trong bình Hull với dung dịch cần kiểm tra, căn cứ vào tình trạng lớp mạ kền thu được trên catot Hull mà đánh giá dung dịch mạ như sau:

- Dung dịch mạ kền bóng được xem là tốt nếu toàn bộ diện tích catot Hull đều rất bóng, đồng nhất, không bị mờ sương;

- Toàn bộ mặt catot bóng đều nhưng độ bóng không cao: thiếu chất san bằng (chất bóng loại 2);

- Vùng ứng với mật độ dòng điện cao lớp mạ bị mờ, chỗ khác xám-mờ, phần còn lại rất bóng: thiếu chất bóng loại 1 (chất giảm độ giòn);

- Vùng mật độ dòng điện thấp lớp mạ tối, có vết sọc hoặc lốm đốm: dung dịch lẫn nhiều tạp chất kim loại hay sản phẩm phân hủy các chất hữu cơ hoặc quá dư chất phụ gia;

- Lớp mạ nhiều chấm kim: thiếu chất chống rỗ hay bị lẫn tạp chất;

- Vùng mật độ dòng điện cao lớp mạ có màu từ xám đến đen. Lớp mạ bị "cháy": pH quá cao hay nồng độ H_3BO_3 quá thấp. Nồng độ ion kền quá thấp;

- Lớp mạ nhám, nhấp nhô: quá thừa chất bóng hoặc tạp chất hữu cơ;

- Vùng mật độ dòng điện thấp không có lớp mạ, khả năng phân bố của dung dịch kém : dùng quá nhiều phụ gia hữu cơ hay lẫn Cr^{6+} vào dung dịch. Nếu lẫn các chất oxy hóa khác như nitrat, peborat, nước oxy già ,... cũng gây hiện tượng tương tự.

Trên đây là những điều chung nhất với mọi dung dịch, khi dùng chất bóng hay hóa chất đặc biệt, có bán sẵn cần tham khảo thêm ý kiến của nhà cung cấp.

Chương 13

MẠ SẮT

Sắt (Fe) có trọng lượng nguyên tử 55,85 ; tỷ trọng sắt điện giải bằng 7,71; nhiệt độ nóng chảy 1650 °C; đương lượng điện hóa của Fe^{2+} là 1,042 g/Ah; điện thế tiêu chuẩn của Fe/Fe^{2+} là - 0,44 V, của $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ là +0,75 V của Fe/Fe^{3+} là -0,036 V.

Trong không khí khô, bề mặt sắt tạo thành lớp oxyt thụ động, ngăn cản không cho tiếp tục bị oxy hóa nữa; nhưng nếu không khí ẩm, sắt bị ăn mòn. Trong các axit loãng , sắt bị hòa tan thành muối sắt hóa trị 2; còn HNO_3 đặc và H_2SO_4 đặc, sắt bị thụ động. Trong dung dịch kiềm sắt không bị hòa tan, trừ trường hợp kiềm đặc, nóng.

Kết tủa sắt thu được bằng phương pháp mạ điện có cấu trúc và tính chất khác hẳn với sắt chế tạo bằng phương pháp luyện kim. Sắt điện giải có độ sạch cao, cấu tạo đồng nhất nên bị ăn mòn chậm hơn rất nhiều so với sắt thông thường.

Màu sắc lớp mạ sắt thay đổi từ xám sáng đến xám tối tùy thuộc vào điều kiện điện phân; lớp mạ mịn như nhung, hơi bóng hoặc rất bóng.. Độ cứng lớp mạ dao động từ 1,2-1,3 đến 6,5-7,5 GPa (1 GPa = 10^3 MPa = 10204 g/cm²). Nhược điểm chính của lớp mạ này là khá giòn, do thấm nhiều hydro, (vì hydro thoát ra mạnh và liên tục từ catot), độ bền kéo và độ đàn hồi thấp. Lượng hydro hấp phụ vào lớp mạ dao động từ 0,003-0,1 phần trọng lượng tùy thuộc vào chế độ mạ. Nung nóng đến 800-900 °C sẽ đuổi được hết hydro ra nhưng độ cứng lớp mạ lại giảm đi. Nung nóng đến 200-400 °C độ cứng lúc đầu tăng lên sau đó lại giảm đi do sắt hydrua được sinh ra làm tăng độ cứng nhưng không bền nên dễ dàng bị phân hủy.

Vật mạ làm việc ở nơi khắc nghiệt cần phải thấm than sau khi mạ sắt. Khi đó hydro bị đuổi ra và lớp bề mặt sẽ bão hòa cacbon, làm tăng độ cứng và độ gắn bám cho lớp mạ. Thấm than tiến hành ở 830-850 °C và làm nguội trong nước muối rồi đem tôi, ram hay mạ crom.

Lớp mạ sắt chủ yếu được dùng để phục hồi các chi tiết máy đã bị mòn hay bù cho các chi tiết máy bị hụt kích thước khi chế tạo. So với mạ crom, mạ sắt có những ưu điểm sau : tốc độ mạ nhanh hơn; gắn bám rất chắc với nền; tiêu tốn ít điện năng hơn. Lớp mạ sắt có thể mài, thấm than, mạ crom lên. Cho thêm phụ gia đặc biệt vào dung dịch có thể được lớp mạ rất cứng, chịu mài

mòn rất tốt. Có thể mạ sắt xốp, chứa nhiều dầu để bôi trơn cho các chi tiết máy làm việc ma sát.

Trong công nghiệp in, thường mạ sắt lên các khuôn in typo để tăng số lượng bản in cũng như để bảo vệ kim loại nền không bị mực in tác dụng làm hư hại. Đôi khi mạ sắt được dùng như lớp mạ lót để mạ kẽm hay thiếc lên các vật bằng gang. Gần đây mạ sắt được dùng như một phương tiện để hàn các miếng hợp kim cứng vào đế các dụng cụ cắt gọt; cách làm này các mảnh hợp kim không bị oxy hóa trong khi hàn, độ gắn bám cao, không có ứng suất nội tại mối hàn. Chiều dày lớp kết tủa có thể đến 3-5 mm, tốc độ kết tủa 0,20-0,25 mm/h.

Chiều dày δ lớp mạ sắt có thể tính theo công thức gần đúng sau :

$$\delta = 13,3 H.t.D_c, \quad \mu\text{m}, \quad (13.1)$$

trong đó H - hiệu suất dòng điện (thường từ 0,7 đến 0,95), % ;

t - thời gian mạ, h;

D_c - mật độ dòng điện catot, A/dm².

Giống như mạ kẽm, mạ sắt cũng có phân cực catot lớn và luôn kèm theo hiện tượng thoát khí hydro. Vì vậy phải chọn thành phần dung dịch và điều kiện điện phân như thế nào để hạn chế hydro thoát ra đến mức thấp nhất.

Khi tăng nhiệt độ dung dịch, hiệu suất dòng điện mạ sắt sẽ tăng lên do thoát hydro giảm đi đồng thời giảm cả phân cực của sắt làm nó dễ thoát ra hơn. Ở nhiệt độ phòng, tốc độ phóng điện của ion hydro vượt xa tốc độ phóng điện của ion sắt nên hiệu suất dòng điện thoát kim loại giảm đi.

Hiệu suất dòng điện giảm xuống rất nhiều khi tăng độ axit của dung dịch, do đó buộc phải duy trì pH ở giá trị cao nhất có thể được. Nhưng nếu pH quá cao cũng không có lợi vì dung dịch trung hòa hay gần với trung hòa thường xảy ra hiện tượng thủy phân muối sắt. Ion Fe^{3+} có mặt trong dung dịch sẽ ảnh hưởng rất mạnh đến hiệu suất dòng điện catot, đồng thời còn làm giảm chất lượng lớp mạ. Vì vậy các dung dịch mới pha chế xong nhất thiết phải xử lý điện cho đến khi khử hết các ion Fe^{3+} thành ion Fe^{2+} . Để tránh oxy hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} trên anot cần tăng diện tích anot và đặt chúng trong các túi vải. Mặt khác không bao giờ được khuấy dung dịch bằng không khí nén.

Để mạ sắt có thể dùng dung dịch clorua, sunfat hay hỗn hợp của chúng. Vì nhiệt độ dung dịch là yếu tố chính ảnh hưởng đến tính chất và chất lượng lớp mạ nên người ta thường chia chúng thành dung dịch nóng và dung dịch nguội. Lớp mạ thu được từ dung dịch nóng chỉ chứa 0,002% hydro nên mềm và dẻo; thích hợp cho việc sửa chữa, phục hồi máy móc. Lớp mạ thu được từ dung dịch nguội chứa đến 0,1% hydro, nên cứng và giòn. Song dung dịch

người ăn mòn ít hơn, vận hành đơn giản hơn, làm việc ổn định hơn, nên trong công nghiệp in chủ yếu dùng loại dung dịch này.

Để lớp mạ gắn bám chắc với nền, trước khi mạ sắt cần phải hoạt hóa anot cho vật mạ. Nếu mạ trong dung dịch clorua cần hoạt hóa trong dung dịch sau :

H_2SO_4	350-370 g/l
$FeSO_4 \cdot 7 H_2O$	10-25 g/l
Nhiệt độ	phòng
D_a	60-70 A/dm ²
Thời gian	2-3 ph
Catot	chì hay thép không gỉ

Nếu mạ sắt trong dung dịch sunfat cần hoạt hóa trong dung dịch :

H_2SO_4	350-365 g/l
D_a : - đối với thép cacbon	40-60 A/dm ²
- đối với gang	15-20 A/dm ²
Nhiệt độ	phòng

Bề mặt sau khi hoạt hóa xong phải trắng, sáng, không có màng đen; sau đó rửa thật sạch trong nước lã rồi mới đem mạ. Để trừ bỏ hết màng thụ động, sinh ra trong khi hoạt hóa, đầu tiên cần ngâm không điện vật mạ vào bể mạ trong 10-180 s, sau đó kết tủa bằng mật độ dòng điện thấp (1-5 A/dm²) và tăng dần mật độ dòng điện trong 5-10 ph lên đến giá trị quy định.

Cấu tử chính của dung dịch clorua là $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. Đó là tinh thể màu lục nhạt, độ hòa tan ở nhiệt độ phòng là 626 g/l; ở 100 °C là 950 g/l. Nồng độ muối dễ dàng xác định bằng cách đo tỷ trọng dung dịch. Các dung dịch thịnh hành hiện nay chỉ khác nhau về nồng độ $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. Bảng 13.1 trình bày các dung dịch clorua và chế độ làm việc của chúng.

Bảng 13.1. Các dung dịch clorua mạ sắt

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số		
	1	2	3
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	200-220	400-450	600-650
HCl	0,5-1,0	1,5-2,0	2,0-2,5
D_c , A/dm ²	30-50	đến 50	20-30
Nhiệt độ, °C	60-80	60-70	80-100
Độ cứng, GPa	4,5-6,5	2,5-4,5	1,8-2,0
Chiều dày, mm (tối đa)	0,8-1,5	đến 2,0	2,0-3,0

Dung dịch 1, nồng độ thấp, thịnh hành trong các nhà máy sửa chữa ô tô dùng để phục hồi các tiết máy bị mòn. Lớp mạ sít, chắc, nhẵn, độ cứng cao. Khi catot bị "cây" phải ngừng mạ; muốn được chiều dày lớn hơn nữa có thể mạ tiếp lần thứ hai sau khi đã gia công cơ cho bề mặt mạ. Khi mạ nếu để nhiệt độ hạ thấp quá lớp mạ có thể bị nứt, bong. Dung dịch 2, nồng độ trung bình, dùng để phục hồi cho chi tiết bị mòn quá nhiều. Lớp mạ nhẵn, sít, chắc nhưng hơi mềm. Dung dịch 3, nồng độ cao, cho lớp mạ mềm và dai.

Một tiến bộ trong công nghệ mạ sắt là mạ trong dòng chảy. Trong đó dung dịch được dùng là: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 650 g/l, HCl 2-2,5 g/l; Nhiệt độ 80 °C, $D_c = 40-60 \text{ A/dm}^2$. Khoảng cách giữa anot và catot là 2,5 mm. Tốc độ chảy của dung dịch không lớn hơn 15 cm/s. Tốc độ chảy có ảnh hưởng đến hiệu suất dòng điện, độ cứng và tốc độ mạ. Thấy rằng khi tăng tốc độ chảy của dung dịch từ 0 lên 15 cm/s, hiệu suất dòng điện đã tăng từ 87,9% lên 97,6%; độ cứng lớp mạ từ 3,0-4,0 GPa lên 4,0-5,0 GPa; tốc độ mạ cũng tăng và đạt đến 270 $\mu\text{m/h}$.

Để mạ sắt xốp dùng dung dịch sau:

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	600 g/l
KCl	100-120 g/l
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	15-20 g/l
Axit ascorbic	0,25-0,5 g/l
pH	2-3
Nhiệt độ	phòng
D_c	20-30 A/dm^2

Trước khi mạ sắt, vật gia công phải được hoạt hóa anot trong dung dịch H_2SO_4 đặc, có thêm 20 g/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; nhiệt độ phòng, $D_a = 10 \text{ A/dm}^2$ trong 2 ph.

Khi vận hành các dung dịch clorua cần đặc biệt chú ý đến việc điều chỉnh thường xuyên độ axit cho dung dịch trong quá trình mạ. Nếu để thiếu axit, dung dịch sắt catot sẽ bị kiềm hóa và trở nên đục do sinh ra $\text{Fe}(\text{OH})_2$ và $\text{Fe}(\text{OH})_3$, chúng lẫn vào kết tủa làm lớp mạ bị giòn, nhám Ngược lại nếu thừa nhiều axit sẽ làm giảm hiệu suất dòng điện xuống rất rõ. Giới hạn trên cho phép của HCl là 3 g/l. Độ axit của dung dịch có thể điều chỉnh theo chỉ tiêu: cứ thông qua 1 Ah phải bổ sung thêm 0,8 g axit.

Cho phụ gia hữu cơ vào dung dịch sẽ thu được kết tủa có hàm lượng cacbon cao. Ví dụ, thêm 60-70 g/l glycerin và 30-40 g/l đường sẽ cho lớp mạ sắt chứa 0,5-0,6% C.

Cho phụ gia axit ascorbic 0,5 g/l và bo vô định hình 30 g/l vào dung dịch clorua và mạ ở 20 A/dm^2 tại nhiệt độ phòng sẽ cho lớp mạ sắt chứa 2-5% bo. Gia công tiếp lớp mạ ở 1100-1150 °C trong chân không qua 1 h sẽ nâng

cao được độ chịu mài mòn lên 10-12 lần so với lớp mạ sắt bình thường; độ cứng lớp mạ cũng tăng lên đến 12 000 - 16 000 MPa.

Pha chế dung dịch : Hòa tan phôi thép ít cacbon vào dung dịch HCl (2:1) sẽ được FeCl_2 . Không dùng phôi thép hợp kim có chứa crom. Phôi thép trước khi dùng phải được tẩy sạch dầu mỡ trong NaOH 10% ở 60-70 °C ; rửa sạch; hoạt hóa trong axit cho mất hết gỉ; hòa tan phôi sạch trong bình chịu axit, tiến hành nơi thoáng gió. Nhiệt độ dung dịch 30-40 °C . Lượng axit nên lấy dư một ít. Khi ngừng thoát khí hydro là lúc hòa tan xong, giai đoạn hòa tan này kéo dài vài ba ngày. Sau đó vớt bỏ phôi còn thừa; lắng, lọc lấy dung dịch trong cho vào bể, đo tỷ trọng và chỉnh đến nồng độ đã định, luôn giữ lượng HCl 2-3 g/l và điện phân xử lý dung dịch cho đến khi có màu vàng nhạt. Dung dịch để lâu trong không khí sẽ có màu vàng đậm hơn do Fe^{2+} bị oxy hóa thành Fe^{3+} và cho lớp mạ nhám, giòn và không đồng đều.

Cấu tử chính của dung dịch sunfat là $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, độ hòa tan của muối này là 485 g/l ở 20 °C. Để thu được lớp mạ sắt cứng dùng dung dịch sau :

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200-250 g/l
Axit tatric	1-4 g/l
K_2SO_4	100-150 g/l
D_c	3-10 A/dm ²
Nhiệt độ	20-60 °C
pH	2,5-3
Hiệu suất dòng điện	70-80%

Lớp mạ sắt cứng và rất bóng thu được từ dung dịch có thêm phụ gia glycol như sau :

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	180-200 g/l
Glycol	10 g/l
Axit tatric	0,5 g/l
pH	2,0-2,2
Nhiệt độ	phòng
D_c	đến 9 A/dm ²
Hiệu suất dòng điện	82-87 %

Ngoài ra còn có các dung dịch cho lớp mạ mềm, bóng dùng làm lớp lót để mạ coban, kền hay crom lên.

Chương 14

MA CROM

Crom (Cr) điện giải là kim loại màu trắng bạc có ánh xanh; có độ cứng rất cao và chịu mài mòn rất tốt. Trọng lượng nguyên tử 52,01. Nhiệt độ nóng chảy 1750-1800 °C. Theo điện thế tiêu chuẩn ($\text{Cr}/\text{Cr}^{3+} = -0,7 \text{ V}$) thì nó thuộc các kim loại hoạt động; nhưng trong khí quyển bề mặt crom được sinh ra lớp màng mỏng oxyt rất kín, chắc, chống ăn mòn tốt, làm cho crom giữ được màu sắc và độ bóng rất lâu. Trong không khí ẩm và trong môi trường oxy hóa, crom có điện thế +0,2 V, vì vậy crom là lớp mạ catot đối với thép nên phải kín mới có khả năng bảo vệ được nền thép.

Crom bền trong khí quyển ẩm; trong không khí chứa H_2S và SO_2 ; trong các dung dịch axit sunfuric, nitric, photphoric, axit hữu cơ, dung dịch kiềm. Nhưng trong dung dịch axit HCl, và trong H_2SO_4 đặc nóng crom bị hòa tan do màng oxyt bị phá hủy.

Trong các hợp chất, crom thường có hóa trị +3 và +6. Hợp chất crom hóa trị +6 là chất oxy hóa mạnh. CrO_3 hòa tan trong nước tạo thành hỗn hợp các axit cromic. Trong dung dịch loãng tạo thành $\text{H}_2[\text{CrO}_4]$, trong dung dịch có nồng độ trung bình tạo thành $\text{H}_2[\text{CrO}_3(\text{CrO}_4)]$; còn trong dung dịch đặc tạo thành $\text{H}_2[\text{CrO}_3(\text{CrO}_4)_2]$ và $\text{H}_2[\text{CrO}_3(\text{CrO}_4)_3]$. Tất cả các axit cromic đều là các axit mạnh. Đương lượng điện hóa của Cr^{3+} là 0,648 g/Ah, của Cr^{6+} là 0,324 g/Ah.

Ứng dụng quan trọng của crom điện giải là : mạ crom trang sức rất mỏng trong hệ lớp mạ bảo vệ-trang sức; mạ crom bảo vệ chống ăn mòn; là nâng cao độ bền mòn cho các dụng cụ cầm tay; mạ crom cứng phục hồi chi tiết máy đã bị mòn,...

Trong hệ mạ bảo vệ-trang sức nhiều lớp, lớp crom thường chỉ dày 0,3 đến 1 μm . Lớp crom điện giải gắn bám rất tốt với thép, kền, đồng và hợp kim đồng (nếu chuẩn bị bề mặt tốt và mạ crom đúng quy cách). Ngược lại mạ các kim loại khác lên bề mặt crom rất khó, không gắn bám được, do lớp crom oxyt trên mặt ngăn trở.

14.1. CÁC LOẠI LỚP MẠ CROM

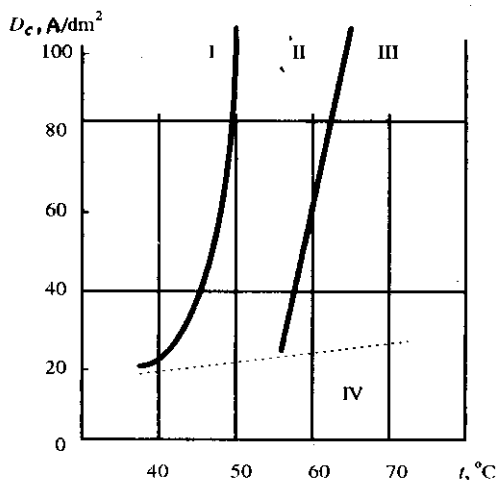
Tùy theo chế độ điện phân mà lớp mạ crom sẽ có những tính chất rất khác nhau; dựa theo các tính chất này chia thành ba nhóm lớp mạ crom (hình 14.1) :

- Lớp mạ crom xám, có cơ lý tính kém nên không dùng;
- Lớp mạ crom bóng, có độ cứng cao, chịu va đập tốt;
- Lớp mạ crom sữa, có độ xốp bé nhất và đàn hồi nhất.

Crom kết tủa điện có tính chất cơ lý khác hẳn với crom hoà luyện. Tỷ trọng của crom phụ thuộc vào chế độ kết tủa (bảng 14.1) nên mỗi nhóm mạ có một trị số khác nhau.

Nếu phân chia theo chức năng thì các lớp mạ crom có ba loại : crom bảo vệ-trang sức; crom chống ăn mòn; và crom chống mài mòn, va đập.

- Lớp mạ crom bảo vệ-trang sức dùng cho các vật mạ làm việc trong môi trường khí quyển. Lớp mạ crom này có thể là bóng, chỗ bóng chỗ mờ, đen hay có màu khác. Để đảm bảo tính bảo vệ cho loại lớp mạ này thường phải mạ lót đồng và kẽm, do đó hình thành hệ mạ bảo vệ-trang sức nhiều lớp : Cu-Ni-Cr hay Ni-Cr, trong đó lớp crom thường dày 0,3 - 0,5 μm .



Hình 14.1: Vùng cho các lớp mạ crom khác nhau từ dung dịch có 250 g/l CrO_3 :
I- vùng crom xám mờ; II- vùng crom bóng; III- vùng crom sữa; IV- vùng không mạ được

Gần đây đã phổ cập lớp mạ *crom xốp tế vi* và *crom nứt tế vi* thay thế dần cho lớp *crom thường* trong các hệ mạ nhiều lớp nói trên. Lớp crom xốp tế vi được tạo ra bằng cách mạ crom bóng 0,3 μm lên lớp nền composit, tức lớp sil-

nickel (xem 12.3), các hạt rắn, trơ của lớp nền này tạo nên vô vàn lỗ xố tế vi cho lớp mạ crom. Lớp mạ crom nứt tế vi được tạo ra bằng cách mạ crom dày $\geq 0,8 \mu\text{m}$ để chúng sẽ tự nứt thành crom nứt tế vi; hoặc vắn mạ crom bóng dày $0,3 \mu\text{m}$ nhưng trước đó phải mạ thêm lớp nền mỏng có ứng suất lớn để tạo ra mạng nứt tế vi cho lớp crom trên nó.

Bảng 14.1. Tỷ trọng của crom điện giải phụ thuộc vào chế độ mạ

Nhóm lớp mạ crom	Chế độ kết tủa		Tỷ trọng Cr, g/cm ³	Điện trở riêng, 10 ⁻⁶ Ω.cm
	D_c , A/dm ²	nhiệt độ, °C		
Crom mờ (xám)	40	45	6,9	60
Crom bóng	35	55	7,0	60
Crom sữa	20	65	7,1	30
Đã qua ủ ở 1200 °C	-	-	7,2	10

Trong khí quyển, crom là lớp mạ catot đối với nền. Khi tạo ra nhiều lỗ xố tế vi hay vết nứt tế vi thay cho số ít lỗ xố to của lớp mạ crom thường tức là đã tăng tổng diện tích anot của các vi pin ăn mòn lên, làm cho mật độ dòng điện ăn mòn giảm đi. Hiện tượng ăn mòn nền lúc này được trải ra trên một diện rộng nên tốc độ rất chậm, do đó lớp mạ nền không bị thủng do ăn mòn nhanh và tập trung tại một số ít điểm xố to, làm hở nền thép (hay đồng) ra. Nhờ đó tính bảo vệ của hệ mạ tăng lên rất nhiều.

- Lớp mạ crom bảo vệ có thể gồm 1 hay 2 lớp. Crom bảo vệ 1 lớp là lớp crom sữa ít xố, dày tối thiểu $20 \mu\text{m}$. Crom bảo vệ 2 lớp dùng cho trường hợp vừa cần chống ăn mòn tốt vừa cần chống va đập cao. Lớp đầu tiên là crom sữa dày $20 \mu\text{m}$, lớp thứ 2 là crom bóng, chiếm từ 30 đến 50% chiều dày lớp mạ tổng.

- Lớp mạ crom chịu mài mòn và chịu va đập có hai loại : kín và xố. Lớp mạ crom kín được dùng để nâng cao độ chịu va đập cho sản phẩm mới chế tạo cũng như để phục hồi kích thước cho các chi tiết máy cũ đã mòn. Lớp mạ crom xố chống mài mòn rất tốt; các lỗ xố được tạo ra sau khi mạ bằng cách hòa tan anot, các lỗ hay rãnh xố này chứa dầu bôi trơn, đảm bảo cho bề mặt làm việc ma sát rất tốt ngay cả ở nhiệt độ cao.

14.2. ĐẶC ĐIỂM QUÁ TRÌNH MẠ CROM

Mạ crom có nhiều điểm rất khác với các quá trình mạ khác :

- Mạ crom tiến hành trong dung dịch là hỗn hợp các axit cromic (H_2CrO_4 và $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) chứ không phải là muối của kim loại kết tủa.

- Dung dịch nhất thiết phải có mặt anion hoạt hóa (còn gọi là anion xúc tác), thường là SO_4^{2-} , F^- , SiF_6^{2-} , không có chúng không thể điện kết tủa crom được.

- Nồng độ anion hoạt hóa phải khống chế chặt chẽ trong một giới hạn hẹp mới thu được lớp mạ tốt và hiệu suất dòng điện cao, ví dụ, dùng anion hoạt hóa là sunfat thì nồng độ SO_4^{2-} chỉ được phép bằng 1/100 nồng độ CrO_3 .

- Mạ crom có điện thế khử ion cromat rất âm, hiệu suất dòng điện catot rất thấp, mật độ dòng điện rất lớn, khả năng phân bố lớp mạ rất kém.

Tất cả các điều này có liên quan đến cơ chế phóng điện của Cr^{6+} trên catot. Tuy nhiên cơ chế phóng điện này rất phức tạp và còn nhiều tranh cãi. Một trong những cách giải thích cơ chế quá trình catot như sau: ion sunfat và axit cromic trong dung dịch tạo thành một loại phức chất, phức này có khả năng bị hydro mới sinh khử Cr^{6+} thành Cr^{3+} . Khi bắt đầu điện phân, do hydro thoát ra nên lớp dung dịch sát catot sẽ giàu dần ion Cr^{3+} và pH tăng lên, tạo điều kiện thuận lợi cho ion Cr^{3+} tác dụng với phức nói trên để sinh ra màng keo rất mỏng trên catot. Chính màng này đã làm cho phân cực catot tăng lên rất mạnh, đến mức đủ để khử ion Cr^{3+} thành Cr kim loại. Do crom kết tủa ở điện thế rất âm mà quá thế thoát hydro trên crom lại bé, cho nên khí hydro thoát ra trên catot rất mạnh làm cho hiệu suất dòng điện chỉ đạt 10-15 %, tăng mật độ dòng điện hiệu suất dòng điện sẽ tăng lên một ít.

- Không dùng anot crom hòa tan mà dùng anot trơ bằng hợp kim chì. Trên anot xảy ra quá trình thoát oxy và quá trình oxy hóa Cr^{3+} thành Cr^{6+} . Trong quá trình điện phân, anot bị phủ lớp chì oxyt PbO_2 , có tác dụng xúc tác cho phản ứng oxy hóa $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ và bảo vệ cho anot không bị phá hủy. Nếu giữ được tỷ số thích hợp giữa mật độ dòng điện anot và catot thì sẽ cân bằng được lượng Cr^{3+} sinh ra ở catot và mất đi ở anot: muốn vậy, theo kinh nghiệm cần giữ đúng tỷ lệ diện tích giữa catot và anot trong giới hạn từ 1/2 đến 2/3.

14.3. CẤU TẠO VÀ TÍNH CHẤT LỚP MẠ CROM

Lớp mạ crom có cấu tạo tinh thể rất nhỏ mịn. Lớp crom bóng có tinh thể nhỏ nhất: 0,001 - 0,01 μm . Lớp crom mờ và sữa có tinh thể to hơn: 0,1 - 10 μm . Lớp mạ crom có chứa 0,2-0,5% oxy, 0,03-0,07% hydro và một ít nitơ. Nhiệt độ dung dịch càng cao, mật độ dòng điện càng thấp thì thể tích khí lẫn vào crom càng bé. Sau khi mạ đem xử lý nhiệt ở 300 °C có thể đuổi được 80% hydro khỏi kim loại mạ.

Lớp mạ crom có 2 dạng cấu tạo : αCr , có tỷ trọng $7,1 \text{ g/cm}^3$, sắp xếp chặt chẽ, và βCr , có tỷ trọng $6,08 \text{ g/cm}^3$, sắp xếp ít chặt chẽ hơn. Mạ ở nhiệt độ cao, mật độ dòng điện lớn sẽ ưu tiên sinh ra αCr , cho lớp mạ bóng, cứng. Mạ ở nhiệt độ thấp, mật độ dòng điện nhỏ chủ yếu sinh ra βCr , cho lớp mạ xám tối, xốp, bám kém. Dạng βCr chỉ bền ở nhiệt độ dưới 25°C , khi nhiệt độ cao hơn nó sẽ tự chuyển sang dạng αCr ổn định hơn, đồng thời giải phóng hydro hấp phụ và co rút thể tích, tạo thành mạng vết nứt chi chít trên mặt lớp mạ.

Tính chất lớp mạ được quyết định bởi cấu tạo tinh thể của nó. Lớp mạ crom có độ cứng thuộc loại cao nhất, trong đó dạng αCr cho độ cứng cao hơn dạng βCr . Vì vậy thay đổi điều kiện điện phân (nhiệt độ, mật độ dòng điện) sẽ thay đổi được độ cứng do chúng ưu tiên tạo ra dạng αCr hay dạng βCr . Sau khi mạ đem xử lý nhiệt trong 1h ở 650°C sẽ giảm độ cứng từ 9000 MPa xuống còn 5000 MPa.

Lớp mạ crom có ứng suất nội cao, nguyên nhân là do sự co rút thể tích khi nó tự chuyển dạng từ βCr sang αCr , nhưng vẫn bám rất chắc với nền, Kết quả là lớp mạ bị rạn nứt, tạo thành mạng vết nứt chằng chịt khắp bề mặt lớp mạ. Mạ ở nhiệt độ cao ứng suất sẽ bé và mạng vết nứt của lớp mạ cũng thưa hơn. Vết nứt có thể làm thủng lớp mạ thành mạng xốp rãnh. Vết nứt của lớp mạ crom chỉ xuất hiện khi chiều dày đã đạt đến một giá trị nhất định (bảng 14.2). Vậy có thể điều khiển độ xốp lớp mạ bằng chế độ điện phân và bằng tỷ số nồng độ $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ của dung dịch.

Bảng 14.2. *Chiều dày tối đa của lớp mạ crom chưa bị nứt*

Nhiệt độ, $^\circ\text{C}$	D_c , A/dm^2	Chiều dày tối đa, μm	Nhiệt độ, $^\circ\text{C}$	D_c , A/dm^2	Chiều dày tối đa, μm
40	16	2,5	55	30	30
	30	1,5		40	10
50	10	1,2		64	14
	30	3	65	80	1,5
	64	4			

Điện phân ở nhiệt độ và mật độ dòng điện thuộc miền giáp ranh giữa crom bóng và crom sữa sẽ cho lớp mạ có tính chịu va đập và mài mòn cao. Cao nhất là các lớp mạ thu được từ dung dịch loãng và mạ ở $60-68^\circ\text{C}$.

Độ dẻo của lớp mạ crom cũng phụ thuộc vào chế độ điện phân. Mạ ở nhiệt độ thấp, mật độ dòng điện cao sẽ được lớp mạ crom bóng hoặc mờ có độ giòn cao. Mạ ở nhiệt độ cao, mật độ dòng điện thấp sẽ được lớp crom sữa dẻo.

Chiều dày δ lớp mạ crom có thể tính gần đúng theo công thức sau :

$$\delta = 4,6 H.t.D_c, \mu m, \quad (14.1)$$

trong đó H - hiệu suất dòng điện ($H = 12-18\%$);

t - thời gian mạ, h;

D_c - mật độ dòng điện catot, A/dm².

14.4. CÁC DUNG DỊCH MẠ CROM

14.4.1. Mạ crom từ dung dịch có anion SO_4^{2-}

Dung dịch chỉ gồm hai cấu tử : CrO_3 và H_2SO_4 .

CrO_3 có thể được dùng với nồng độ thay đổi trong một khoảng rất rộng từ 150 g/l đến 400 g/l vẫn không ảnh hưởng gì nhiều đến dáng vẻ bên ngoài của lớp mạ. Nồng độ lớn cho lớp mạ ít cứng, hiệu suất dòng điện và khả năng phân bố thấp. Nồng độ loãng cho lớp mạ rất cứng, hiệu suất dòng điện và khả năng phân bố cao.

H_2SO_4 được dùng để cung cấp anion hoạt hóa SO_4^{2-} . Nồng độ H_2SO_4 cao có xu hướng cho kết tủa bóng, tinh thể nhỏ; nồng độ thấp cho kết tủa xám, kém chất lượng; nhưng cả 2 trường hợp này đều làm giảm hiệu suất dòng điện.

Tỷ lệ nồng độ giữa 2 cấu tử này tốt nhất là $CrO_3/H_2SO_4 = 100/1$; lúc đó lớp mạ sẽ bóng sáng nhất, cho hiệu suất dòng điện cao nhất (12-18%), khả năng phân bố lớn nhất. Tỷ lệ 70/1 đến 80/1 cho lớp mạ rất cứng, nhất là mạ ở nhiệt độ cao, nhưng không sáng bóng. Ở các tỷ lệ khác cho hiệu suất dòng điện rất thấp, lớp mạ dễ bị lỗi, có nhiều chấm nâu, đen, thậm chí không mạ được.

Người ta chia dung dịch mạ crom thành 3 loại theo nồng độ của chúng như trong bảng 14.3.

Bảng 14.3. Các dung dịch mạ crom chứa anion SO_4^{2-}

Loại dung dịch	Nồng độ các cấu tử, g/l		Chế độ mạ	
	CrO_3	H_2SO_4	D_c , A/dm ²	nhiệt độ, °C
Dung dịch vận năng	220-250	2,2-2,5	15-60	45-55
Dung dịch loãng	150-175	1,5-1,75	45-100	55-65
Dung dịch đặc	275-300	2,75-3,0	10-30	35-45

Dung dịch vụn năng, còn gọi là dung dịch tiêu chuẩn, được dùng rộng rãi nhất, để mạ crom trang sức, mạ crom bảo vệ, mạ crom cứng. Hiệu suất dòng điện 12-14%. Chúng có nồng độ trung bình; có độ dẫn điện thấp nên đòi hỏi điện thế cao mới đạt được mật độ dòng điện yêu cầu, thường điện thế tại bể là 8-10V. Khả năng phân bố trung bình; khoảng nhiệt độ và D_c làm việc rộng; thành phần dung dịch ít biến động.

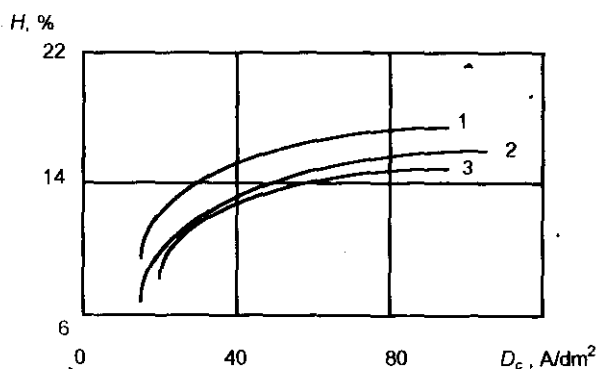
Dung dịch loãng chỉ dùng để mạ crom cứng, chống mài mòn. Hiệu suất dòng điện 13-15%. Khả năng phân bố cao nhất; thành phần dung dịch biến động nhanh trong quá trình làm việc.

Dung dịch đặc chỉ dùng để mạ bóng để bảo vệ-trang sức. Hiệu suất dòng điện 8-10%. Khả năng phân bố thấp. Khoảng nhiệt độ và D_c làm việc rộng và thành phần dung dịch ổn định trong quá trình mạ.

Hai yếu tố ảnh hưởng rất mạnh đến quá trình làm việc của bể mạ crom là : *mật độ dòng điện và nhiệt độ*. Chúng có quan hệ chặt chẽ với nhau, yếu tố này thay đổi thì yếu tố kia cũng phải thay đổi theo. Khi tăng nhiệt độ dung dịch sẽ làm giảm hiệu suất dòng điện, thu hẹp khoảng D_c làm việc, tăng độ bay hơi dung dịch, do đó cần phải tăng D_c lên để giữ cho quá trình mạ được bình thường. Ngoài ra mạ ở nhiệt độ cao sẽ giảm độ cứng của lớp mạ crom.

Ảnh hưởng của mật độ dòng điện đến hiệu suất dòng điện trong các dung dịch có tỷ số $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 = 100/1$ được trình bày trong hình 14.2.

Ứng với mỗi nhiệt độ của dung dịch có một ngưỡng D_c tối thiểu và kết tủa crom chỉ xảy ra được khi dùng mật độ dòng điện lớn hơn ngưỡng đó. Nhiệt độ càng cao, ngưỡng này càng lớn. Khả năng phân bố có khá hơn khi tăng mật độ dòng điện lên.



Hình 14. 2. Ảnh hưởng của D_c đến hiệu suất dòng điện ở 55 °C và nồng độ CrO_3 bằng 150 g/l (1); 250 g/l (2); 350 g/l (3)

Ion Cr^{3+} tự sinh ra từ catot (hoặc dùng đường kính để khử Cr^{6+} thành Cr^{3+} lúc ban đầu), nếu khi dung dịch chỉ chứa từ 2 đến 6 g/l Cr^{3+} thì không có ảnh hưởng đến tính chất lớp mạ, ngược lại còn làm tăng hiệu suất dòng điện lên đôi chút. Nhưng khi nồng độ Cr^{3+} lớn hơn sẽ làm tăng độ nhớt và giảm độ dẫn điện của dung dịch; khiến cho khoảng D_c cho lớp mạ bóng bị thu hẹp lại. Khi nồng độ Cr^{3+} lên đến 15-20 g/l, lớp mạ sẽ giòn, xám đen giống như khi thiếu anion SO_4^{2-} hay khi mạ ở nhiệt độ thấp quá.

Tạp chất sắt có nồng độ từ 8-10 g/l trở lên cũng gây tác hại giống như Cr^{3+} khi nồng độ quá lớn đồng thời còn làm mờ và chấm nâu trên lớp mạ. Ion đồng cũng có tác hại tương tự. Tạp chất NO_3^- rất có hại cho bể crom, chỉ cần 0,1-0,2 g/l đã làm kết tủa bị mờ xỉn.

Bảng 14.4. Chế độ điện phân để tạo các kiểu lớp mạ crom khác nhau

Các kiểu lớp mạ crom	Chế độ mạ crom	
	nhiệt độ, °C	D_c , A/dm ²
Chống va đập, mài mòn	55-58	80-100
Crom cứng	45-50	100-120
Crom chống ăn mòn	60-65	20-40
Crom bảo vệ	58-60	60-70

Thay đổi chế độ điện phân hoàn toàn có thể tạo ra các kiểu lớp mạ crom có tính chất khác nhau (hình 14.1) và do đó có những phạm vi ứng dụng khác nhau (bảng 14.4).

Để ổn định nồng độ SO_4^{2-} có thể cho dư muối khó tan SrSO_4 vào dung dịch, phần đã tan cho nồng độ SO_4^{2-} đúng yêu cầu của dung dịch mạ crom loãng, phần dư chưa tan nằm trong dung dịch, lúc nào cũng sẵn sàng tan ra để bù SO_4^{2-} cho dung dịch mỗi khi nồng độ của nó bị giảm; vì vậy chúng được gọi là dung dịch tự điều chỉnh.

Thành phần dung dịch tự điều chỉnh gồm :

CrO_3	140 - 170 g/l
SrSO_4	6 - 8 g/l

Chế độ mạ crom từ dung dịch tự điều chỉnh như sau :

Kiểu lớp mạ	Nhiệt độ, °C	D_c , A/dm ²
Crom mờ	35 - 45	50 - 80
Crom sữa	65 - 75	20 - 40
Crom bóng	55 - 65	60 - 80

Thêm các phụ gia hữu cơ vào dung dịch mạ crom cho phép tăng hiệu suất dòng điện, tăng độ bóng, tăng khả năng phân bố, ổn định chế độ làm việc

cho bể mạ. Phụ gia cho bể mạ crom vạn năng là metyl xanh 1-5 g/l, axit galic 0,5-3 g/l, sunfanilamit 7-10 g/l. Phụ gia cho bể mạ crom tự điều chỉnh là natri pyridinsunfonat 50 g/l, ...

Để giảm bay hơi và mất dung dịch hút theo khí thông gió nên cho vào dung dịch chất giảm sức căng bề mặt như chế phẩm có tên cromin (2-3 g/l), cromocsan (0,15 g/l) hay mistrol (0,6 g/l). Hoặc thả một lớp vật nổi trên mặt dung dịch cũng đạt được mục đích ấy, thường dùng vật nổi dạng viên bằng polyetylen, polystirol và các loại polyme khác.

14.4.2. Mạ crom từ dung dịch có anion F^-

Mạ crom từ dung dịch chứa F^- có những ưu điểm so với dung dịch chứa SO_4^{2-} là: có thể mạ ở nhiệt độ phòng; khả năng phân bố và khả năng mạ sâu tốt hơn; ngưỡng D_c tối thiểu thấp hơn, tức có thể mạ ở mật độ dòng điện rất thấp (0,5-2 A/dm²); hiệu suất dòng điện cao hơn.

Do làm việc được ở nhiệt độ phòng nên cho phép mạ crom trong thùng quay hay chuồng quay từ dung dịch này. Thành phần dung dịch và chế độ mạ như sau: CrO_3 300 - 400 g/l, $KF \cdot 2H_2O$ 8 - 12 g/l; nhiệt độ 20 - 30 °C, $D_c = 10$ A/dm².

Vì dung dịch chứa anion F^- có tính ăn mòn cao nên bể chứa phải bọc lót bằng chất dẻo, không dùng chì; anot phải dùng hợp kim Pb-Sb(6-8%) hay Pb-Sn(4-6%). Anot Pb dễ sinh ra chất chì florua bao phủ làm tăng điện trở lên.

Lớp mạ thu được từ dung dịch chứa anion F^- có độ cứng thấp, độ đàn hồi cao và có thể mạ bóng được.

14.4.3. Mạ crom từ dung dịch có các anion SO_4^{2-} và SiF_6^{2-}

Dung dịch chứa đồng thời hai anion SO_4^{2-} và SiF_6^{2-} đã làm tăng khoảng nhiệt độ và mật độ dòng điện cho lớp mạ bóng lên; tăng khả năng phân bố; và trong một số trường hợp cụ thể còn tăng được năng suất mạ crom lên.

Điểm nổi bật của dung dịch này là thành phần của nó luôn ổn định nhờ dùng dư các muối khó tan chứa các anion ấy, nên cũng thuộc loại dung dịch tự điều chỉnh. Thành phần tối ưu và chế độ mạ của dung dịch này như sau:

CrO_3	250-300 g/l
$SrSO_4$	5,5-6,5 g/l
K_2SiF_6	18-20 g/l
Nhiệt độ	55-65 °C
D_c	40-100 A/dm ²
H	17-18 %

Dung dịch này có khả năng tự điều chỉnh để tỷ số giữa nồng độ CrO_3 và các anion luôn không đổi. Hiệu suất dòng điện (H) tăng khi nâng cao nồng độ

các cấu tử. Khi dùng D_c cao (50-100 A/dm²) thì nhiệt độ ít ảnh hưởng đến H , nhưng khi dùng D_c thấp thì nhiệt độ ảnh hưởng rất mạnh đến H . Cũng như dung dịch chứa F^- , dung dịch này có tính ăn mòn mạnh đối với chì nên bể chứa phải bằng chất dẻo, anốt phải dùng hợp kim chì với 5-10% thiếc. Ngày nay có bán nhiều loại chế phẩm dùng để pha với CrO_3 thành dung dịch tự điều chỉnh có ưu điểm như ít ăn mòn, khoảng D_c làm việc rộng, khả năng phân bố lớn, ứng suất bé, ...

14.4.4. Mạ crom từ dung dịch tetracromat

Khác với các dung dịch mạ crom bình thường, axit crômíc trong dung dịch tetracromat đã được trung hòa bằng NaOH, và crom trong dung dịch tồn tại ở dạng natri tetracromat $Na_2Cr_2O_7$. Dung dịch này được dùng để mạ crom bảo vệ-trang sức.

Dung dịch tetracromat vận hành ở nhiệt độ thường, kết tủa có màu xám nhưng rất dễ đánh bóng để đạt độ bóng rất cao; lớp mạ mềm dẻo, không có lỗ xốp, có thể mạ dày trên 20 μm để thay thế cho hệ mạ bảo vệ-trang sức nhiều lớp Cu-Ni-Cr. Dung dịch này không xâm thực nên cho phép mạ trực tiếp lên đồng thau và hợp kim kẽm.

Sau đây là công thức của một dung dịch thuộc loại này :

CrO_3	350-400 g/l
H_2SO_4	2,5-3,0 g/l
NaOH	40-60 g/l
Nhiệt độ	15-24 °C
D_c	10-60 A/dm ²
Hiệu suất dòng điện	~ 30 %

Nồng độ Cr^{3+} trong dung dịch cần phải đạt 10-15 g/l, muốn vậy phải cho vào dung dịch 0,8-1 g/l đường kính.

Do tetracromat bị phân hủy ở nhiệt độ cao nên chỉ được phép mạ ở nhiệt độ không quá 24 °C, nhưng D_c phải dùng khá lớn nên dung dịch luôn bị đun nóng, mặt khác mùa hè nước ta nhiệt độ trong phòng thường lớn hơn 24 °C, cho nên buộc phải làm lạnh dung dịch thường xuyên, đó là nhược điểm lớn nhất của dung dịch này. Ngoài ra độ cứng lớp mạ không cao, chưa mạ bóng trực tiếp được, phải đánh bóng cơ. Tuy nhiên dung dịch này cũng có nhiều ưu điểm rất đặc biệt : có thể mạ crom nhiều lần chồng lên nhau mà không phải bóc bỏ lớp mạ cũ; có thể mạ crom phân đoạn cho các vật quá lớn, không thể nhúng hết một lần vào bể được; trong quá trình mạ được phép ngừng cấp điện một lúc để tu chỉnh rồi mạ tiếp; hiệu suất dòng điện cao nên tốc độ mạ lớn, khoảng 1 $\mu m/ph$; lớp mạ hầu như không có lỗ xốp, ứng suất bé, phân bố chiều dày khá đồng đều, ...

Nồng độ H_2SO_4 bằng 2-2,5 g/l cho lớp mạ dễ đánh bóng; nồng độ cao hơn cho lớp mạ giòn, góc cạnh vật mạ có các vết sáng bóng; nồng độ thấp hơn hiệu suất dòng điện giảm rất nhanh; không có H_2SO_4 lớp mạ có nhiều sọc đen.

Nồng độ NaOH tối ưu là 40-60 g/l; thấp hơn 40 g/l sẽ làm giảm hiệu suất dòng điện; lớn hơn 60 g/l sẽ làm lớp mạ giòn, có vết sáng bóng.

Khi mạ ở $D_c = 10-25 A/dm^2$ cho lớp mạ mềm, dễ đánh bóng; mạ ở $D_c = 40-80 A/dm^2$ cho hiệu suất dòng điện cao hơn, cho lớp mạ cứng hơn nhưng ứng suất vẫn bé.

Mạ ở nhiệt độ càng cao hiệu suất dòng điện càng giảm; mạ ở nhiệt độ quá thấp lớp mạ sẽ có màu xám, khó đánh bóng.

14.4.5. Mạ crom đen

Mạ crom đen dùng cho các vật cần có hệ số phản quang thấp hoặc để trang sức trong những trường hợp đặc biệt. Do crom đen chống ăn mòn kém nên phải mạ nền hay crom thông thường đủ chiều dày yêu cầu bảo vệ rồi mới mạ tiếp crom đen ra ngoài. Lớp crom đen hầu như không chứa crom kim loại mà là tổ hợp các oxyt và hydroxyt của Cr^{2+} và Cr^{3+} , cũng như của crom hydrua. Dung dịch mạ crom đen không bao giờ có H_2SO_4 , thành phần của chúng được giới thiệu trong bảng 14.5.

Bảng 14.5. Một số dung dịch mạ crom đen

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số				
	1	2	3	4	5
CrO_3	50-400	300-350	250	260-300	300-400
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	3-7	-	-	-	-
$NaNO_3$	-	7-10	5	-	-
AlF_3	2-5	-	-	-	-
$Ba(CH_3COO)_2$	-	5-7	-	-	-
H_3BO_3	8-20	12-15	-	-	-
$BaCO_3$	-	-	-	-	5-10
CH_3COOH	-	-	-	5-6 ml/l	-
$Ca(CH_3COO)_2$	-	-	-	-	4-8
$Zn(CH_3COO)_2$	-	-	-	-	2-5
Nhiệt độ, °C	10-30	15-25	20	20-30	25-40
D_c , A/dm^2	15-30	20-75	50	80-100	30-100

Dung dịch 1 cho lớp mạ rất đen; dung dịch 2 mạ trong 5-15 ph cho màu đen thẫm. Dung dịch 3 để ăn sâu vào khe khuất; dung dịch 4 mạ trong 4-6 ph

cho lớp mạ phản quang rất thấp. Dung dịch 5 mạ trong 10-12 ph cho lớp mạ đẹp mắt : nền đen ẩn hiện các vân xanh sẫm giống như mã não.

Sau khi mạ crom đen xong, rửa kỹ, sấy khô rồi lau dầu.

Hiện nay hóa chất mạ crom đen được bán dưới dạng các chế phẩm tổng hợp đã mã hóa có hướng dẫn cách sử dụng của nhà cung cấp, cho dải màu rộng từ nâu sạng đen tùy ý muốn.

14.5. MẠ CROM XỐP

Bề mặt lớp mạ crom khó thấm dầu mỡ nên dễ bị ma sát khô khi chúng trượt lên nhau. Để nâng cao tính thấm dầu mỡ bôi trơn cho bề mặt lớp mạ crom trên các vòng găng, xylanh, ... của các động cơ đốt trong cần phải tạo xốp cho chúng. Có nhiều cách tạo xốp, trong đó cách tẩy anot cho lớp mạ crom bóng được dùng phổ biến nhất. Khi tẩy anot thì các vết nứt, các lỗ xốp trong lớp crom bị hòa tan làm cho chúng rộng ra, sâu thêm, tạo thành những ổ chứa dầu mỡ bôi trơn rất tốt. Có hai dạng xốp : xốp rãnh và xốp điểm. Thường dùng vòng găng hay mạ crom xốp điểm, xylanh hay mạ crom xốp rãnh.

Lớp crom xốp gồm hai phần : phần dưới kín, phần mặt xốp. Phần xốp chiếm khoảng 1/3 tổng chiều dày lớp crom.

Tất cả đều mạ từ dung dịch vụn năng; chỉ cần thay đổi điều kiện mạ :

- Phần kín mạ ở điều kiện : $D_c = 80-100 \text{ A/dm}^2$, $t = 65-75^\circ \text{C}$;
- Xốp rãnh mạ ở điều kiện : $D_c = 60 \text{ A/dm}^2$, $t = 60-65^\circ \text{C}$, mạ dày cỡ 100-125 μm . Tốt nhất là dùng dung dịch có tỷ lệ $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 = 115/1$;
- Xốp điểm mạ ở điều kiện : $D_c = 50 \text{ A/dm}^2$, $t = 50-52^\circ \text{C}$, mạ dày tối thiểu 100 μm . Dung dịch có tỷ lệ $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 250 \text{ g/l} : 2,5 \text{ g/l}$ là tốt nhất.

Sau khi mạ xong tiến hành tẩy anot ngay trong bể đã mạ crom hoặc trong một bể riêng chứa dung dịch cùng loại. Tẩy anot dùng $D_a = 50-55 \text{ A/dm}^2$ trong vài ba phút, có thể lâu hơn hay lặp lại vài lần nếu cần lỗ xốp sâu hơn hoặc muốn giảm bớt chiều dày lớp mạ. Nhưng tẩy quá lâu, xốp rãnh sẽ chuyển thành xốp điểm và mật độ xốp sẽ giảm.

Tạo xốp có thể thực hiện ngay sau khi mạ, tức là trước khi gia công cơ. Cách này không đòi hỏi phải mạ crom đúng kích thước; các u bướu, cây gai, ... sinh ra khi mạ crom sẽ bị mài nhẵn trong khâu gia công cơ tiếp đó. Cũng có thể gia công cơ rồi mới tạo xốp cho lớp mạ. Cách này nhanh hơn, bề mặt sản phẩm nhẵn hơn và không phải mạ đôi chiều dày nhiều. Chiều sâu lỗ xốp điểm trong thành phẩm phải đạt từ 25 đến 50 μm ; chiều sâu rãnh xốp trong thành phẩm phải cỡ 25 μm .

Sau khi tạo xốp cần rửa sạch, sấy khô và giữ ở nhiệt độ 150-180 $^\circ\text{C}$ trong 1,5-2 h để khử giòn và khuyết tật.

14.6. PHA CHẾ DUNG DỊCH VÀ VẬN HÀNH BỂ MẠ

14.6.1. Pha chế dung dịch

- Các dung dịch chứa ion sunfat được pha chế bằng cách hòa tan CrO_3 vào nước cất hay nước mềm. Độ hòa tan của chúng ở nhiệt độ phòng 620-630 g/l.

Dung dịch được khuấy cẩn thận cho tan hết và để 1 ngày sau mới sử dụng. CrO_3 kỹ thuật thường có lẫn một ít H_2SO_4 vì vậy phải trừ lượng này khi thêm cấu tử thứ hai H_2SO_4 vào dung dịch mới pha.

- Dung dịch tự điều chỉnh : hòa tan CrO_3 như trên; xác định nồng độ CrO_3 và SO_4^{2-} ; kết tủa ion sunfat dư bằng SrCO_3 ; cho thêm các muối khó tan theo đơn chỉ định; đun nóng dung dịch đến 60-70 °C và khuấy kỹ; giữ ở nhiệt độ này 16-18 h; mạ xử lý ở D_c và nhiệt độ làm việc trong 2-3 h.

- Dung dịch tetracromat : hòa tan CrO_3 như trên; xác định nồng độ SO_4^{2-} ;

NaOH pha thành dung dịch và rót từ từ vào dung dịch trên; khuấy kỹ; khi dung dịch đã nguội cho H_2SO_4 vào cho đủ lượng quy định.

14.6.2. Điều chỉnh dung dịch mạ crom

Mạ crom không dùng anốt tan nên dung dịch loãng dần theo thời gian mạ. Lúc đó phải dùng dung dịch đặc pha sẵn để bổ sung vào bể mạ.

Đối với dung dịch tự điều chỉnh thì ion sunfat trong dung dịch đặc pha sẵn cũng phải dùng SrCO_3 để chuyển chúng thành dạng kết tủa. * Còn SrSO_4 và K_2SiF_6 bổ sung theo chỉ tiêu sau : cứ 1 lít dung dịch đã mạ được 1 m² sản phẩm cần phải bổ sung 1 g SrSO_4 và 6 g K_2SiF_6 .

Khi nồng độ Cr^{3+} tích tụ quá nhiều phải mạ xử lý : dùng catốt thép có diện tích bé hơn anốt, mạ xử lý với $D_a = 1-1,5 \text{ A/dm}^2$ còn D_c phải lớn hơn.

14.6.3. Vận hành

Vật mạ bằng đồng, đồng thau để tránh bị tan khi mạ crom phải nối điện trước rồi mới đưa vào bể. Vật mạ to, nặng phải làm nóng trước trong nước đến nhiệt độ mạ rồi mới đưa vào bể.

Vật mạ bằng sắt thép được làm nóng ngay trong bể mạ crom hay trong bể hoạt hóa anốt. Trước khi mạ phải hoạt hóa anốt ngay trong bể crom 0,5 - 3 ph. Phải dùng dòng xung lớn gấp 2-3 lần dòng điện mạ bình thường trong 0,5-1,0 ph đầu tiên. Khi đang mạ crom dày bị mất điện hay khi cần mạ tiếp crom lên bề mặt crom cho dày thêm phải đưa vật vào bể đợi nó nóng lên bằng nhiệt độ dung dịch, đổi chiều dòng điện trong 0,5 ph để hoạt hóa bề mặt nó rồi mới bắt đầu mạ với D_c nhỏ và nâng dần lên đến giá trị quy định trong 3-5 ph.

Vật mạ bằng gang trước khi mạ crom chỉ được tẩy dầu mỡ hóa học và cọ kỹ bằng mùn cưa hay nước vôi. Vật mạ bằng thép bền ăn mòn trước khi mạ crom không cần hoạt hóa anot hoặc hoạt hóa rất nhanh. Các vật này phải dùng dòng xung gấp 2-3 lần dòng điện bình thường trong 1-2 ph đầu tiên.

Vật đã mạ kền phải mạ crom ngay, để lâu sẽ khó mạ crom lên.

Vật đã qua tẩy bóng điện hóa cần tẩy nhẹ trong HCl 3-5% trước khi mạ crom.

Vật bằng hợp kim nhôm biến dạng trước khi mạ crom phải gia công trong dung dịch zincat hai lần (xem mục 11.3.3 và mục 12.4.4). Vật bằng hợp kim nhôm đúc sau khi tẩy kiềm và axit có thể mạ crom ngay, không cần mạ lót.

Vật bằng hợp kim magie phải kết tủa kẽm tiếp xúc từ dung dịch pyrophosphat và mạ đồng xyanua dày 3-5 μm rồi mới mạ crom được.

Vật bằng hợp kim titan trước khi mạ crom phải tẩy dầu mỡ trong dung môi hữu cơ, tẩy trong hỗn hợp các axit HNO_3 và HF, sau đó tẩy anot trong dung dịch gồm 0,06 phần trọng lượng HF, 0,06 phần trọng lượng ZnF_2 , 0,88 phần trọng lượng etylenglycol. Độ gắn bám của lớp mạ crom với titan được nâng lên nhiều nếu được nung nóng ở 800 °C trong 2 ph.

Thép đã thấm nitơ chỉ có thể mạ crom lên sau khi đã khử lớp giàu N trên mặt.

Giá treo, móc treo, tiếp điểm phải đủ lớn để tải được dòng điện yêu cầu mà không bị quá nóng. Theo số liệu thực tế, cứ 1 mm^2 tiết diện của đồng dẫn được 2,5A; của nhôm - 1,8A; đồng thau - 0,9A; thép - 0,5A; kền - 0,4A. Đầu giá hay móc treo phảiбет và uốn thành các góc độ thích hợp để tăng diện tiếp xúc giữa chúng với cầu cực; có thể cấy thêm các vít chỉ ở đầu giá treo.

Vật mạ crom phải mắc, ghép chặt với giá, móc treo; khi cần thiết có thể ghép bằng ốc vít hay hàn. Các phần không cần mạ crom của vật mạ phải cách điện bằng vật liệu polyetylen, PVC, chất dẻo không bị hỏng trong dung dịch mạ crom,...

Các vật mạ crom có lỗ cắt, góc chết, ... khi treo vào bể mạ phải chọn vị trí thích hợp sao cho không bị đọng bọt khí. Các vật dài phải treo dọc theo chiều dài bể, thỉnh thoảng phải xoay trở. Các vật có khe, lỗ nhỏ phải dùng chì lấp kín, miết bằng mặt rồi mới mạ. Các vật có hình dạng đặc biệt: nhô cao, lõm sâu, góc nhọn, ... cần chọn lựa và áp dụng các loại catot phụ, anot phụ, vật chắn, ... thích hợp nhất để phân bố lại dòng điện đến bề mặt mạ được đồng đều nhất.

Lớp mạ crom dày đem ngâm vào axit nitric nóng trong vài ba giờ sẽ làm cho bề mặt crom thụ động và có nhiều ưu điểm: không biến đổi màu, không tan trong HCl nữa, bền hóa như bạch kim.

Tăng độ bền ăn mòn cho bề mặt thép mạ crom bằng cách gia công catot cho nó trong dung dịch :

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	50 g/l
Nhiệt độ	95 °C
pH	4,5
D_a	0,3-0,5 A/dm ²
Thời gian	1 đến 2 phút.

Hoặc chỉ ngâm vào dung dịch này trong 2 h cũng có kết quả tương tự.

14.7. BÓC LỚP MẠ CROM HỎNG

Loại bỏ lớp mạ crom hỏng bằng các cách :

- Hòa tan hóa học ở nhiệt độ phòng trong dung dịch HCl 15-20% . Cách này thích hợp cho việc tẩy lớp crom mỏng trên vật mạ bằng thép, đồng, đồng thau, vật đã mạ đồng và kẽm. Sau khi tẩy xong bề mặt rất hoạt động nên mạ lại crom rất thuận lợi, nhưng chớ để HCl lẫn vào bề crom;

- Hòa tan anot ở nhiệt độ phòng trong dung dịch NaOH 5-10% với $D_a = 10-20 \text{ A/dm}^2$. Cách này thích hợp cho việc tẩy lớp crom mỏng trên các vật bằng thép hay vật đã mạ kẽm;

- Để bóc cả lớp crom và kẽm cùng một lúc dùng cách hòa tan anot trong dung dịch H_2SO_4 80% với $D_a = 3-5 \text{ A/dm}^2$;

- Để bóc lớp crom dày trên nền thép dùng phương pháp hòa tan anot trong dung dịch CrO_3 100-400 g/l.

Hiện nay trên thị trường nước ta đã có bán các chất tẩy hóa học và điện hóa để bóc các loại lớp mạ hỏng, trong đó có lớp mạ crom, sử dụng khá hiệu quả : Ví dụ, nhóm chế phẩm Udystrip của hãng Enthone-OMI hay nhóm chế phẩm TOPRIP của hãng Okuno ,...

Chương 15

MẠ KIM LOẠI QUÝ VÀ HIẾM

15.1. MẠ BẠC

Bạc (Ag) là kim loại mềm, dẻo. Dương lượng điện hóa 4,025 g/Ah. Độ cứng lớp mạ 883-1370 MPa. Điện trở riêng ở 18 °C là $1,6 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$. Lớp mạ bạc có độ dẫn điện, độ dẫn nhiệt và độ phản quang cao. Chịu uốn, chịu nóng tốt, nhưng kém chịu nén ép.

Bạc bền trong các dung dịch kiềm và trong nhiều axit hữu cơ. H_2SO_4 đặc chỉ hòa tan được bạc khi đun sôi, còn HNO_3 chỉ cần đun nóng. Clo, amoniac và các hợp chất chứa lưu huỳnh tác dụng lên bề mặt bạc sẽ sinh ra màng có điện trở tiếp xúc lớn và khó hàn.

Mặc dù bạc đắt và hiếm vẫn được dùng khá nhiều vì nó nhiều tính chất hóa lý đặc biệt, khó thay thế. Lớp mạ bạc được dùng để tăng phản quang cho các thiết bị chiếu sáng và các dụng cụ quang học khác (pha đèn, gương, phản xạ kế, ...) để giảm điện trở tiếp xúc cho các tiếp điểm, để nâng cao độ bền ăn mòn cho các vật làm việc trong môi trường xâm thực như trong các dung dịch kiềm chẳng hạn. Mạ bạc còn được dùng rộng rãi trong nghề kim hoàn, trong chế tạo huân chương, huy chương, ...

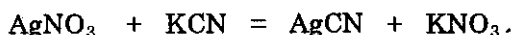
Chiều dày lớp mạ bạc thường là 3-6-9-12 μm tùy thuộc vào điều kiện làm việc của nó.

Mạ bạc điện hóa phải dùng dung dịch muối phức; vì từ dung dịch muối đơn bạc sẽ tự thoát ra ngay khi vừa nhúng vật là kim loại có điện thế âm hơn bạc vào dung dịch, chưa kịp nổi điện (mạ hóa học), nên lớp mạ rơi xộp, gán bám kém. Thông dụng hơn cả là dung dịch xyanua vì nó cho lớp mạ tốt nhất. Nhưng xyanua độc nên có thể thay bằng các dung dịch phức ít độc hay không độc như feroxyanua, iodat, sunfoxyanua, pyrophotphat, ... tất nhiên chất lượng sẽ không bằng.

15.1.1. Mạ bạc từ dung dịch xyanua

Cấu tử chính của dung dịch này là muối phức $AgCN \cdot nKCN$ ($n = 2-4$ tùy thuộc nồng độ xyanua tự do) và xyanua tự do KCN hoặc NaCN.

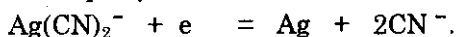
Muối phức bạc xyanua sinh ra khi hỗn hợp các dung dịch $AgNO_3$ và V với nhau :



AgCN kết tủa trắng, dễ dàng hòa tan trong KCN dư thành muối phức :



Phức này rất bền, điện ly kém, hằng số không bền rất bé : $K = 8.10^{-22}$, nên nồng độ ion đơn Ag^+ sẽ rất nhỏ; và bạc thoát ra trên catot trực tiếp từ anion phức Ag(CN)_2^- thành lớp mạ :



Nồng độ bạc thấp, xyanua cao cho khả năng phân bố tốt, thường dùng để mạ mỏng 2-5 μm . Nồng độ bạc cao cho phép mạ ở mật độ dòng điện lớn, nhất là khi tăng nhiệt độ.

Nồng độ KCN tự do càng nhiều, phức càng bền, lớp mạ càng mịn, gắn bám chắc, dày đều trên catot, nhưng dòng điện tối đa cho phép cũng giảm theo. KCN còn làm tăng độ dẫn điện, làm cho anot dễ tan, dễ mạ bóng hơn.

Muối kali được ưa dùng hơn muối natri còn do nó có độ hòa tan tốt, độ dẫn điện lớn hơn và cho phép dùng mật độ dòng điện cao hơn: lớp mạ có lý tính tốt hơn.

NO_3^- không ảnh hưởng gì đến dung dịch này, thậm chí còn cần thiết đối với dung dịch mạ với tốc độ cao, giúp anot dễ tan nhất là khi nồng độ xyanua thấp.

Dung dịch xyanua này cũng chứa một lượng cacbonat do ta cho vào hay do hấp thụ CO_2 từ không khí hoặc do KCN thủy phân ra mà dần dần tăng lên. K_2CO_3 có tác dụng tăng độ dẫn điện, tăng khả năng phân bố; giới hạn trên của chúng là 110 g/l, cao hơn lớp mạ sẽ thô, nhám.

Trên mọi kim loại nền đều phải mạ lót rất nhanh (20-60 s) trong dung dịch bạc loãng và dư nhiều xyanua để đảm bảo độ gắn bám. Ví dụ :

-Dung dịch mạ lót lên đồng, thau : AgCN 3-5 g/l, KCN 75-100 g/l, nhiệt độ 20-30 °C, $D_c = 1,6-1,7 \text{ A/dm}^2$. Anot bằng thép không gỉ.

- Dung dịch mạ lót lên sắt thép : AgCN 2 g/l, CuCN 11 g/l, K_2CO_3 90 g/l, nhiệt độ 20-30 °C, $D_c = 1,6-2,7 \text{ A/dm}^2$. Anot bằng kẽm, grafit, ...

Mạ lót xong không cần rửa, đưa ngay sang một trong các dung dịch ghi trong bảng 15.1 để mạ tiếp đến độ dày cần thiết.

Dung dịch 1 để mạ cho đủ chiều dày tiếp theo lớp mạ lót, cho lớp mạ mờ trên các sản phẩm gia dụng. Dung dịch 2 có thể dùng để mạ bóng với các chất bóng tùy chọn. Chất bóng có thể là sunfua cacbon (bão hòa), natri tiosunfat (1g/l), tioure (45 g/l), 2-mercaptobenzotiazol (0,2505g/l), hay các chế phẩm đặc biệt khác.

Bảng 15.1. Các dung dịch mạ bạc xyanua

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ.	Dung dịch số				
	1	2	3	4	5
KAg(CN) ₂ , tính ra Ag	20-30	20-45	35-115	30	40-50
AgCN	-	31-56	44-153	-	-
KCN tổng	-	50-78	68-235	-	-
KCN tự do	20-40	35-50	45-160	20	-
K ₂ CO ₃	20-30	15-90	15-90	30	20-40
KNO ₃	-	-	40-60	-	-
KOH	-	-	4-30	-	-
Co ²⁺	-	-	-	1	-
KCNS	-	-	-	-	200-250
D _c , A/dm ²	0,3-1,5	0,5-1,5	0,5-10,0	0,8-1,0	1-2
Nhiệt độ, °C	18-30	20-28	38-50	18-30	18-30
Chất bóng	-	tùy	tùy	-	-

Dung dịch 3 dùng cho mạ công nghiệp, tốc độ mạ nhanh : khi nâng nhiệt độ lên 45-50 °C và khuấy dung dịch có thể dùng đến 9-10 A/dm². KOH được dùng ở đây để tăng cường hòa tan anot cho phù hợp với tốc độ mạ và làm cho xyanua dễ bị phân hủy.

Dung dịch 4 cho lớp mạ cứng và chịu mài mòn hơn, mạ cho các tiếp điểm. Có thể thay Co²⁺ bằng Ni²⁺ (0,4-0,5 g/l). Dung dịch 5 ít độc hại hơn và tốc độ mạ tương đối cao.

Pha chế dung dịch : Sau khi tính toán và cân đúng trọng lượng AgNO₃ , KCN và các chất khác, đem hòa tan riêng chúng trong một ít nước mềm. Khuấy đều dung dịch KCN và rót từ từ dung dịch AgNO₃ vào, thêm các chất còn lại và nước đến thể tích đã quy định. Lọc qua than hoạt tính trước khi cho chất bóng vào.

15.1.2. Mạ bạc từ các dung dịch khác

Vì dung dịch xyanua độc nên có thể mạ bạc trong các dung dịch phức ít độc hay không độc sau đây, tuy nhiên chất lượng mạ có kém hơn đôi chút.

- **Dung dịch feroxyanua :** cho lớp mạ mờ, mịn, làm việc ổn định, khả năng phân bố cao. KCNS được dùng để khắc phục hiện tượng thụ động anot và cho hiệu suất dòng điện cao hơn. Sau đây là một loại dung dịch như vậy :

AgNO ₃ tính ra Ag ⁺	25-30 g/l
KCNS	120-150 g/l
K ₂ CO ₃	25-30 g/l
K ₄ Fe(CN) ₆ .3H ₂ O tự do	50-80 g/l

Nhiệt độ	18-30 °C
D_c	0,3-0,5 A/dm ²
S_a / S_c	1/1 - 1/2

Pha chế dung dịch : Rót dung dịch $K_4Fe(CN)_6$ vào dung dịch $AgNO_3$. Sau khi tạo thành kết tủa trắng của $Ag_4Fe(CN)_6$, rót dung dịch K_2CO_3 vào và đun đến sôi. Khi xuất hiện màu nâu trong dung dịch, khuấy nhẹ và từ từ rót H_2O_2 30% vào cho đủ 50-60 ml/l, rồi lại đun sôi trong 1-1,5 h. Khi sôi sẽ hình thành phức bạc tan và sinh kết tủa $Fe(OH)_3$. Lọc, rửa kết tủa bằng nước nóng để tận thu bạc. Bỏ kết tủa. Dung dịch thu được thêm KCNS đã hòa tan và thêm nước đến thể tích đã tính toán.

- **Dung dịch sunfit :** Cấu tử chính là phức $NaAgSO_3$, thường dùng từ 25 đến 100 g/l. Mạ ở 15-25 °C và $D_c = 0,2-0,3$ A/dm², nếu khuấy dung dịch hay lắc catot thì có thể nâng D_c lên 1,5 A/dm². Anot bằng bạc. Hiệu suất dòng điện xấp xỉ 100%, khả năng phân bố cao và cho lớp mạ mịn, dễ đánh bóng.

Pha chế dung dịch : Cho $AgNO_3$ vào dung dịch Na_2SO_3 bão hòa, khuấy cho tan hết sẽ được dung dịch mong muốn.

- **Dung dịch iodat :** Hòa tan $AgCl$ hay Ag_2SO_4 vào dung dịch KI đặc sẽ được phức K_2AgI_3 . Sau đây là hai dung dịch loại này :

$AgCl$	27 g/l	60 g/l
KI	400 g/l	450 g/l
Gelatin	1-2 g/l	1-2 g/l
D_c	0,1-0,2 A/dm ²	2,5-3,0 A/dm ²
Nhiệt độ	25 °C	60 °C

Có thể thay gelatin bằng 40-50 g/l polyetylen-polyamin. Khả năng phân bố của dung dịch này không bằng dung dịch feroxyanua. Dung dịch iodat làm việc ổn định, không xâm thực, cho lớp mạ kín, mịn. Lớp mạ hơi vàng, khắc phục bằng cách : sau khi mạ, rửa trong dung dịch iodat 20% rồi mới rửa bằng nước.

- **Dung dịch sunfoxyanua :** thành phần dung dịch và chế độ mạ :

$AgNO_3$, tính ra Ag^+	25-30 g/l
KCNS	300 g/l
Chất hoạt động bề mặt	5-10 g/l
Nhiệt độ	18-30 °C
D_c	0,5-1,0 A/dm ²

Anot bằng bạc; cần mạ lót trước khi mạ trong dung dịch này. Thường dùng dung dịch này để mạ dây đồng cho thiết bị thông tin, hay mạ lên bìa cứng, nhựa textolit, gốm sứ và các vật liệu không chịu được môi trường kiềm của các dung dịch mạ khác.

- *Dung dịch pyrophosphat* : thích hợp đối với các vật có hình dạng phức tạp. Thành phần và chế độ mạ như sau :

AgNO_3 , tính ra Ag^+	36-38 g/l
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	200-250 g/l
KCNS	300-350 g/l
Na_2SO_3	1-5 g/l
Chất thấm ướt	0,6-0,8 g/l
pH	8,0-8,7
Nhiệt độ	18-50 °C
D_c	0,5-2,0 A/dm ²
Cho lớp mạ bóng.	

15.1.3. Mạ bạc không dùng điện

- Mạ bạc hóa học bằng cách dùng chất khử nào đó khử ion bạc từ dung dịch xyanua thành lớp mạ lên vật mạ . Ví dụ một dung dịch :

$\text{KAg}(\text{CN})_2$, tính ra Ag^+	1,2-2,4 g/l
KCN	6-12 g/l
Hydrazinboran	1-2 g/l
Nhiệt độ	40-50 °C
pH	10,2-10,5

- Mạ bạc tiếp xúc bằng cách nối vật cần mạ với nhôm hay mague rồi nhúng vào dung dịch sau :

AgNO_3 , tính ra Ag^+	10-15 g/l
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tự do	25-30
K_2CO_3	10-20 g/l
Nhiệt độ	50-60 °C
pH	6,5-7,5

15.1.4. Hoàn thiện lớp mạ bạc

15.1.4.1. Chống mờ cho lớp mạ bạc

Bạc cũng như lớp mạ bạc dễ tác dụng với H_2S và các hợp chất chứa lưu huỳnh có trong môi trường tạo thành màng mỏng ($< 0,07 \mu\text{m}$) bạc sunfua làm cho chúng bị mờ xỉn, giảm giá trị trang sức, tăng điện trở tiếp xúc bề mặt, trở nên khó hàn . Đây là vấn đề nan giải, chưa được giải quyết triệt để. Hiện nay, tùy theo mục đích sử dụng mà tạm khắc phục hiện tượng này bằng các cách sau :

- Phủ lớp sáp hay sơn trong, không màu;

- Thụ động hóa học lớp mạ bạc trong các dung dịch thích hợp, ví dụ dung dịch dùng chất ức chế I-1-E 50-60 g/l, ngâm trong 5-10 ph ở 50-60 °C; màng thụ động có tác dụng trong thời gian khá dài, không ảnh hưởng đến vẻ đẹp và khả năng hàn của bề mặt;

- Thụ động điện hóa trong dung dịch bicromat : $K_2Cr_2O_7$ 30-50 g/l, KOH 30-50 g/l, nhiệt độ 15-30 °C, thời gian 5-10 ph, D_c 1-3 A/dm², anot bằng chì. Có thể không dùng dòng điện ngoài bằng cách nối vật mạ với mảnh nhôm và tiến hành nội điện phân.

Kết quả cũng khá tốt khi dùng dung dịch sau : $K_2Cr_2O_7$ 25-50 g/l, K_2CO_3 25-50 g/l, KOH 25 - 50 g/l; nhiệt độ 22 - 30 °C, thời gian 1-5 ph, D_c = 2 A/dm², anot bằng thép không gỉ; hay nối vật mạ với nhôm hoặc kẽm để nội điện phân;

- Kết tủa điện hóa lớp màng beryli hydroxyt để bảo vệ lớp mạ bạc từ dung dịch : $BeSO_4$ 2,2-2,4 g/l, Nhiệt độ 15-25 °C, pH 5,6-5,8, D_c 0,005 - 0,01 A/dm², thời gian 30 ph, anot bằng thép không gỉ. Màng bảo vệ có vân ngũ sắc nhạt và hơi khó hàn;

- Mạ lớp mỏng (0,3-1,3 μm) kẽm, cadimi, crom hay rodi ra ngoài. Ví dụ một dung dịch mạ rodi : $Rh_2(SO_4)_3$ 4 - 8 g/l, H_2SO_4 48 - 52 g/l; nhiệt độ 15 - 30 °C, D_c = 0,4 - 0,8 A/dm². Anot không tan bằng grafit ;

- Mạ hợp kim bạc với thiếc, indi, cadimi, paladi, ... Hợp kim bạc với kali, chì và paladi lâu bị mờ xỉn và không làm tăng điện trở và điện trở tiếp xúc bề mặt;

- Bao bì cho sản phẩm mạ bạc phải chọn loại không chứa các hợp chất của lưu huỳnh. Giấy gói không có lẫn hợp chất S và phải được tẩm hóa chất chống gây mờ bạc. Dùng túi bằng chất dẻo trong suốt là tốt nhất.

15.1.4.2. Oxy hóa bạc và lớp mạ bạc

Oxy hóa sẽ cho màng có màu xám sẫm đến màu xanh sẫm, để trang sức và để chống mờ dần theo thời gian. Dung dịch oxy hóa điện hóa có thành phần và chế độ làm việc như sau :

Na_2S	25-30 g/l
Na_2SO_3	15-20 g/l
H_2SO_4	3-5 g/l
Axeton	3-5 ml/l
D_a	0,05-0,5 A/dm ²
Nhiệt độ	phòng
Thời gian	3-5 ph

15.1.4.3. Nhuộm màu cho bạc

- Nhuộm đen cho lớp mạ bạc : sau khi mạ bạc xong, nhúng vào dung dịch CaS_2 50-g/l, sấy khô trên ngọn đèn cồn, lửa gaz hay lò điện. Làm lại vài ba lần cho đến lúc được sắc màu vừa ý.

- Nhuộm màu xám xanh tối cho bạc và lớp mạ bạc : tẩy rửa sạch bề mặt rồi nhuộm trong dung dịch gồm K_2S 5/l, nhiệt độ 50-60 °C. Nếu cọ rửa bằng bột đá sẽ cho màu bạc cổ.

- Tạo sắc màu cổ kính cho lớp mạ bạc : mạ xong nhúng vật vào dung dịch gồm CaS_2 1-2 g/l, NH_4Cl 4 g/l. Rửa nhiều nước, sấy khô.

- Nhuộm màu vàng : vật bằng đồng, thau sau khi mạ bạc đem nhuộm trong dung dịch gồm : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 100 g/l, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 33 g/l.

- Nhuộm màu hồng : nhúng vật mới mạ bạc xong vào dung dịch CuCl_2 đặc, nóng. Rửa nước, rửa cồn rồi sấy khô trên ngọn lửa.

15.1.5. Thu hồi bạc trong dung dịch mạ hồng

Thu hồi bạc từ dung dịch xyanua và feroxyanua được tiến hành bằng phương pháp điện phân dùng anot không tan đến nồng độ 1,5-2,0 g/l. Lượng bạc còn lại thu hồi bằng phương pháp nội điện phân dùng điện cực bằng thép bền ăn mòn nối ngắn mạch với nhôm. Bạc sẽ kết tủa lên tấm thép và thoát tiếp xúc ra trên tấm nhôm.

Phương pháp khác là kết tủa bạc dưới dạng AgCl bằng HCl , sau đó hòa tan kết tủa bằng HNO_3 để được AgNO_3 .

Có thể thu hồi bạc bằng bột kẽm hay bột nhôm, vì chúng có khả năng đẩy bạc ra khỏi muối trong dung dịch. Kết tủa bạc thu được còn lẫn bột kim loại, cần hòa tan chúng trong HCl nóng nếu dùng bột kẽm, hay trong NaOH nếu dùng bột nhôm.

Tách chiết bạc bằng dung dịch kiềm amon bạc bốn 0,5 M trong tetraclôetylen có thêm một ít rượu decilic là phương pháp rất tiện lợi. Sau đó rút bạc ra bằng dung dịch KCN và KOH sẽ thu được dung dịch $\text{KAg}(\text{CN})_2$ bão hòa.

15.2. MẠ VÀNG

Vàng (Au) là kim loại mềm, dễ cán, dát, rất bền hóa. Axit, kiềm, H_2S và các hợp chất lưu huỳnh đều không tác dụng được với vàng. Trong không khí vàng không bị oxy hóa, không bị mờ đi. Vàng chỉ hòa tan trong cường toan, trong hỗn hợp HCl với H_2CrO_4 và trong dung dịch xyanua.

Tính chất hóa lý của vàng : tỷ trọng 19,3 g/cm³ ; trọng lượng nguyên tử 197,20 ; điện thế tiêu chuẩn của vàng hóa trị ba là $\text{Au}/\text{Au}^{3+} = +1,50 \text{ V}$, của

vàng hóa trị một là $\text{Au}/\text{Au}^+ = +1,691 \text{ V}$; đương lượng điện hóa tương ứng là 2,45 và 7,357 g/Ah; điện trở riêng $2,45 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$.

Vàng dùng để mạ bảo vệ chống ăn mòn cho các dụng cụ, máy móc thí nghiệm, y tế; để mạ các tiếp điểm trong kỹ thuật điện tử đảm bảo điện trở tiếp xúc nhỏ và không thay đổi theo thời gian; để mạ các sản phẩm kim hoàn Chiều dày lớp mạ vàng kim hoàn từ 0,25 đến 3 μm , còn cho các mục đích khác từ 3 đến 6 μm . Thường mạ vàng trực tiếp lên các vật bằng đồng, thau, hoặc lên lớp mạ lót bạc hay kẽm.

Lớp mạ vàng là lớp mạ catot nên chỉ bảo vệ được nền khi nó không có lỗ xốp, thủng. Độ xốp lại phụ thuộc vào chiều dày lớp mạ, vào bản chất nền hay lớp mạ lót. Vàng dễ bị miết kín khi cườm bóng cho chúng. Thường cườm bóng hay miết kín cho lớp mạ vàng bằng một trục đánh bóng. Lớp mạ vàng có độ cứng thấp và chịu cọ xát, mài mòn kém, vì vậy nhiều trường hợp phải mạ hợp kim vàng với coban hay kẽm để tăng độ cứng, độ chịu mài mòn mà màu sắc cũng đẹp thêm lên.

15.2.1. Mạ vàng từ dung dịch xyanua

Có ba loại dung dịch xyanua để mạ vàng : dung dịch kiềm, dung dịch trung tính và dung dịch axit.

- *Dung dịch xyanua kiềm* chứa vàng hóa trị 1 dưới dạng phức $\text{KAu}(\text{CN})_2$ và KCN tự do. KCN có tác dụng : ngăn ngừa vàng kết tủa lại dưới dạng AuCN ; tăng độ dẫn điện cho dung dịch; hoạt hóa anot; giữ pH trong phạm vi 11-12. Dung dịch này có điện thế catot rất âm nên không có hiện tượng vàng thoát tiếp xúc ra trên catot khi đưa vật mạ vào dung dịch, do đó không cần mạ lót; lớp mạ có độ tinh khiết cao; tinh thể nhỏ mịn. Thành phần một dung dịch loại này và chế độ mạ như sau :

$\text{KAu}(\text{CN})_2$, tính ra Au^+	4-10 g/l
KCN tự do	10-20 g/l
D_c ở 18-30 °C	0,1-0,3 A/dm ²
D_c ở 45-55 °C	0,2-0,5 A/dm ²
pH	11-12
Anot	thép không gỉ hay vàng 99,99%

Nồng độ càng lớn, nhiệt độ càng cao thì D_c cho phép và hiệu suất dòng điện càng lớn. Nên dùng KCN vì nó cho độ hòa tan lớn. Muốn tăng độ dẫn điện cho thêm vào dung dịch 25-30 g/l K_3PO_4 .

Pha chế dung dịch : Hòa tan KCN và $\text{KAu}(\text{CN})_2$ vào nước mềm. Rót vào bể mạ, thêm nước đến thể tích ấn định, khuấy.

- *Dung dịch xyanua trung tính* chứa vàng hóa trị 1 dưới dạng phức $\text{KAu}(\text{CN})_2$ và KCN tự do nhưng rất ít (1-2 g/l). pH 6,5-7,5 và được điều chỉnh

bằng H_3PO_4 . Dung dịch này chủ yếu dùng để mạ dày, cho độ tinh khiết thấp; nhưng lớp mạ nhẵn hơn dung dịch kiềm. Dùng anot không tan. Hiệu suất dòng điện cao nhưng không đạt 100% vì trên catot có hydro thoát ra. Tăng mật độ dòng điện sẽ làm giảm hiệu suất dòng điện, nhưng tăng nhiệt độ và khuấy sẽ làm tăng hiệu suất dòng điện. Cacbonat tích tụ trong dung dịch không gây tác hại gì cho quá trình mạ vàng cả. Dung dịch sau đây thuộc loại này:

KAu(CN) ₂ , tính ra Au ⁺	8-12 g/l
Axit xitric	18-20 g/l
Kali xitrat	40-50 g/l
KH ₂ PO ₄ .3H ₂ O	35 g/l
Tl ₂ SO ₄	0,0007-0,0008 g/l
D _c	0,5-1,0 A/dm ²
Nhiệt độ	60-80 °C
pH	6,5-7,5
Anot	titan mạ bạch kim

Nên khuấy, lọc liên tục. Nhược điểm của dung dịch này là ít ổn định.

- *Dung dịch xyanua axit* chứa vàng hóa trị 1 dưới dạng KAu(CN)₂ có cho thêm axit hữu cơ axit xitric, axit tartaric để duy trì pH trong khoảng 4-6. Dung dịch không có xyanua tự do nên ít độc hại nhưng khả năng phân bố sẽ kém đi. Hiệu suất dòng điện giảm khi tăng D_c, giảm nhiệt độ và giảm pH. Giới thiệu hai dung dịch và chế độ mạ của chúng như sau:

KAu(CN) ₂ , tính ra Au ⁺	8-12 g/l	1,5-2,0 g/l
Axit xitric	50-140 g/l	-
Kali xitrat	-	45-50 g/l
CoSO ₄ .7H ₂ O	-	0,3-0,4 g/l
Nhiệt độ, °C	20-60	20-30
pH	4,5-6,0	4,0-4,5
D _c , A/dm ²	0,2-1,0	0,15-0,5
Thời gian mạ, ph	0,3-0,5	1-2
Anot	titan mạ bạch kim	

Dung dịch 1 cần đưa catot khi mạ. Dung dịch 2 dùng để mạ lót vàng trước khi mạ hợp kim vàng lên đồng và hợp kim đồng, lớp mạ đồng hay kẽm. Dung dịch 1 cũng có thể mạ vàng cho dây kéo căng chạy liên tục qua bể với D_c = 5-6 A/dm² ở 60-80 °C.

Pha chế dung dịch: Hòa tan kali xitrat vào nước mềm, thêm axit xitric, khuấy cho tan hết; dung dịch KOH 20% để điều chỉnh pH dung dịch đến 3,4-4,2; cho KAu(CN)₂ vào và khuấy cho tan, thêm nước đến thể tích ấn định; đo và điều chỉnh pH của nó bằng axit xitric hay bằng dung dịch axit H₂PO₄ 15%.

15.2.2. Mạ vàng từ dung dịch feroxyanua

Đây là một trong những dung dịch không độc hại dùng để thay thế cho dung dịch xyanua, dù rằng chất lượng lớp mạ, khả năng phân bố, hiệu suất dòng điện có kém hơn dung dịch xyanua đôi chút.

Trong dung dịch này anot thường hay bị thụ động, vì vậy phải dùng diện tích anot lớn hơn diện tích catot vài ba lần. Tốc độ hòa tan anot nhỏ làm dung dịch bị loãng dần nên phải theo dõi để bổ sung thêm muối vàng. Trong phức feroxyanua vàng có hóa trị 3 nên tốc độ mạ của nó chậm gấp ba lần so với dung dịch xyanua. Tuy có những nhược điểm như vậy nhưng nó không độc và chất lượng mạ cũng tương đối tốt nên dung dịch này vẫn được ứng dụng khá nhiều. Thành phần dung dịch và chế độ mạ như sau :

$\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tính ra Au^{3+}	4 g/l
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	200 g/l
K_2CO_3	65 g/l
KCNS	100 g/l
D_c	0,2-0,3 A/dm ²
Nhiệt độ	32-62 °C
pH	11-12

Pha chế dung dịch : Hòa tan riêng feroxyanua và K_2CO_3 với nước mềm rồi đổ chung lại với nhau, đun sôi kỹ, sau đó thêm cho vàng clorua vào và đun thêm 10-15 ph nữa. Khi dung dịch đã nguội, thêm nước đến thể tích ấn định, lọc. Phân tích và điều chỉnh nồng độ feroxyanua và vàng clorua cho đúng quy định.

15.2.3. Mạ vàng hóa học

Bảng 15.2. Các dung dịch mạ vàng hóa học

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số		
	1	2	3
AuCl_3	0,4	3,5	1,5
KHCO_3	150	-	100
NaCl	-	2	-
Na_2SO_4	-	30	-
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	3	-
Nhiệt độ, °C	70-80	70-80	70-80
Thời gian, ph	3-5	5-10	5-10

Lợi dụng chênh lệch điện thế giữa bề mặt vật cần mạ và dung dịch mạ khử vàng từ dung dịch thành lớp mạ trên bề mặt. Bề mặt bằng đồng thau cho lớp mạ tốt nhất. Vì vậy các kim loại khác muốn mạ vàng hóa học phải mạ lót đồng thau trước đã. Chiều dày lớp vàng hóa học không vượt quá 0,1 μm nhưng rất kín sít. Một số dung dịch mạ vàng hóa học giới thiệu trong bảng 15.2.

15.2.4. Thu hồi vàng từ dung dịch cũ hỏng

- Dung dịch xyanua cũ, hỏng thu hồi vàng bằng bột kẽm hay bột nhôm để kết tủa nó. Kết tủa thu được cho HCl vào để hòa tan kẽm hay nhôm dư. Gạn, rửa rồi cho HNO_3 vào để hòa tan tạp chất bạc và đồng. Rửa sạch bột vàng rồi hòa tan trong cường toan để được vàng clorua.

- Phá dung dịch xyanua bằng cách cho dư H_2SO_4 , sau đó thu hồi vàng bằng bột kẽm hay nhôm như đã nói trên. Dung dịch được xem là hết vàng khi nhúng lá kẽm vào dung dịch không thấy xuất hiện vết đen nữa.

- Phá dung dịch chứa vàng bằng dung dịch NaOH 10%, đun nóng đến 60 °C, rồi kết tủa vàng bằng nhôm. Dung dịch được xem là đã hết vàng khi lá nhôm bóng sáng nhúng vào vẫn không thay đổi màu sắc và độ bóng. Theo phương pháp này lượng vàng tổn thất không thể thu được là 0,012-0,022% tổng lượng vàng có trong dung dịch cần thu hồi.

- Phương pháp trao đổi ion cũng dùng để thu hồi vàng từ dung dịch cũ hỏng và đặc biệt hữu hiệu đối với việc thu hồi vàng từ nước rửa.

15.3. MẠ RODI

Rodi (Rh) là kim loại có màu trắng hơi phớt hồng. Trọng lượng riêng 12,4 g/cm^3 ; trọng lượng nguyên tử 102,91; hóa trị 1 và 3; điện thế tiêu chuẩn của Rh^{2+}/Rh là +0,68 V; đương lượng điện hóa 1,28 g/Ah; điện trở riêng $4,3 \cdot 10^{-8}$ $\Omega \cdot \text{m}$. Nhiệt độ nóng chảy 1966 °C.

Rodi có độ bền hóa học cao trong các dung dịch axit HNO_3 , HCl, kiềm và các hợp chất lưu huỳnh. Khác với bạch kim, rodi không tan trong cường toan. Rodi tan trong H_2SO_4 đặc, trong dung dịch natri bisulfat loãng và trong NaCl nóng chảy khi có mặt của clo.

Tuy rodi rất đắt nhưng vẫn được dùng để mạ vì nó có khả năng phản quang lớn, độ cứng cao cũng như độ chịu mài mòn rất tốt. Hệ số phản quang của rodi lên đến 75%, tức là chỉ thua bạc mà thôi, nhưng không bị giảm đi khi tiếp xúc với các hợp chất lưu huỳnh như bạc. Độ cứng của lớp mạ rodi chỉ đứng sau lớp mạ crom. Các thông số về điện của lớp mạ rodi rất ổn định. Có thể thay lớp mạ rodi bằng lớp mạ ruteni có tính chất rất giống nhau nhưng rẻ hơn nhiều.

Lớp mạ rodi được dùng làm mặt phản chiếu trong các dụng cụ quang học, làm lớp chống mờ cho lớp mạ bạc và để tăng độ cứng cho chúng.

15.3.1. Các dung dịch mạ rodi

15.3.1.1. Dung dịch sunfat

Dung dịch sunfat làm việc ổn định; dễ điều chỉnh, khôi phục; cho lớp mạ dày. Dung dịch được pha chế từ muối rodi và axit sunfuric. Dưới đây là hai dung dịch loại này :

$[Rh(H_2O)_x]_2(SO_4)_3$, tính ra kim loại	3-8 g/l	3-10 g/l
H_2SO_4	30-80g/l	30-100 g/l
Axit sunfamic	-	10-30 g/l
D_c , A/dm ²	0,4-1,2	1-6
Nhiệt độ, °C	15-30	15-30

Dung dịch 1 để mạ dày đến 3 μm . Dung dịch 2 có cho thêm axit sunfamic để giảm ứng suất nội và để lớp mạ không bị nứt; do đó cho phép thu được lớp mạ kín, ứng suất bé và dày đến 6 μm . Anot bằng rodi kim loại hay titan mạ bạch kim. Tăng mật độ dòng điện sẽ làm giảm hiệu suất dòng điện, còn tăng nồng độ rodi sẽ làm tăng hiệu suất dòng điện.

Chuẩn bị bề mặt trước khi mạ là khâu rất quan trọng đối với mạ rodi. Lớp mạ bóng chỉ có thể thu được trên nền đã đánh bóng tốt. Tăng mật độ dòng điện và nhiệt độ làm cho lớp mạ bị mờ đi. Nồng độ rodi và axit sunfuric có ảnh hưởng đến khả năng phản quang của lớp mạ. Nồng độ rodi cao làm giảm hệ số phản xạ ánh sáng của lớp mạ. Nồng độ axit sunfuric cao sẽ mở rộng được phạm vi cho lớp mạ bóng.

Dung dịch mạ rodi rất nhạy với tạp chất, trước tiên là ion clo, xyanua, hợp chất kiềm, chất hữu cơ. Ion clo làm kết tủa thô, xám và giòn; xyanua và kiềm làm kim loại bị thụ động cục bộ; chất hữu cơ làm tăng ứng suất nội và làm nứt lớp mạ.

15.3.1.2. Dung dịch photphat

Cho lớp mạ phản quang tốt hơn, nhưng chỉ mạ được dưới 1 μm , dày hơn sẽ bị nứt và sau đó sẽ bong khỏi nền. Thành phần dung dịch và chế độ mạ như sau :

K_3RhCl_6 , tính ra kim loại	2 g/l
H_3PO_4	50 g/l
Nhiệt độ	18-25 °C
D_c	0,15 A/dm ²
Điện thế	2,5-6,0 V
pH	1,1-1,3

Hiệu suất dòng điện trong dung dịch này rất thấp. Dung dịch này chủ yếu để mạ bóng rodi. Cần phải thường xuyên điều chỉnh, bổ sung kali cloridat hoặc rodi hydroxyt.

Dung dịch photphat rất nhạy với tạp chất. Khi đã tích tụ nhiều tạp chất phải tiến hành tái sinh dung dịch bằng cách cho thêm natri formiat và đun nóng lên. Kết tủa lọc được, dùng HNO_3 để rửa rồi khử bằng dòng hydro trong lò ống ở 700-800 °C. Rodi kim loại thu được dùng để pha chế dung dịch mới.

15.4. MẠ BẠCH KIM

Bạch kim (Pt) là kim loại có màu trắng bạc; trọng lượng riêng 21,5 g/cm³; trọng lượng nguyên tử 195,23; hóa trị 2 và 4; điện thế tiêu chuẩn của Pt/Pt^{2+} là +1,2, của Pt/Pt^{4+} là +0,86 V; đương lượng điện hóa của Pt^{4+} là 1,82 g/Ah; nhiệt độ nóng chảy 1777 °C; điện trở riêng $10,6 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$.

Bạch kim rất bền với nhiều môi trường xâm thực; không bị oxy hóa khi nung nóng đến nhiệt độ rất cao. Các chất nóng chảy như kiềm, photpho, xyanua, sunfit và halogenua không tác dụng gì với bạch kim. Trong cường toan bạch kim hòa tan rất chậm. Các hợp kim giữa bạch kim với bạc, chì, vàng hòa tan được trong HNO_3 . Lớp mạ bạch kim cũng rất bền hóa nên nhiều trường hợp có thể thay thế cho vật làm bằng bạch kim. Mạ bạch kim được ứng dụng trong nghề kim hoàn, trong chế tạo thiết bị điện tử, trong chế tạo dụng cụ mổ xẻ y tế Trong tất cả các trường hợp đó chiều dày lớp bạch kim dao động trong phạm vi từ 1 đến 10 μm . Mạ bạch kim có thể thực hiện bằng phương pháp điện hóa hay bằng phương pháp mạ tiếp xúc.

15.4.1. Các dung dịch mạ bạch kim

- *Dung dịch photphat* : Thuộc loại khá thông dụng, thành phần và chế độ mạ như sau :

H_2PtCl_6	8 g/l
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	26 g/l
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	120 g/l
D_c	0,1-0,5 A/dm ²
Nhiệt độ	65 -70 °C
Hiệu suất dòng điện	15-25 %

Khi tăng nồng độ Pt và axit photphoric thì hiệu suất dòng điện tăng lên đôi chút.

- *Dung dịch nitrit* : Làm việc ổn định hơn dung dịch photphat, có khả năng phân bố tốt, cho phép dùng mật độ dòng điện cao. Chống ăn mòn rất tốt ngay khi lớp mạ còn rất mỏng. Dung dịch sau cho kết quả rất tốt :

$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, tính ra Pt	10 g/l
NH_4NO_3	100-120 g/l
KNO_2	10-12 g/l
NH_4OH	50-60 g/l
D_c	8-9 A/dm ²
Nhiệt độ	90-100 °C

Diaminoplatinonitrit $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ có chứa 60% Pt; hòa tan kém trong nước (0,08 g/l ở 25 °C, 2,32 g/l ở 75 °C), hòa tan tốt trong dung dịch amoniac, khi đó hàm lượng Pt có thể lên đến 10 g/l.

Pha chế dung dịch : Một thể tích dung dịch $\text{PtCl}_4.2\text{HCl}$ hỗn hợp với 10 thể tích dung dịch KNO_2 , đun nóng nhẹ. Pt^{4+} bị khử thành Pt^{2+} và tạo thành $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4]$. Muối này khi pha loãng bằng dung dịch NH_4OH 25% sẽ chuyển thành $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2$ ở dạng kết tinh, rửa sạch và đem pha chế dung dịch. Chất này hòa tan vào dung dịch NH_4OH 5%, còn các chất khác hòa tan bằng nước rồi đổ chung vào nhau, đun sôi 1-2 h trước khi bắt đầu mạ. Anốt bằng phoi, băng hay dây Pt.

- Mạ tiếp xúc bạch kim từ dung dịch :

$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	40 g/l
NH_4Cl	320 g/l
Nhiệt độ	70-100 °C
Thời gian	60 ph
Vật mạ xong chải bóng bằng xà phòng.	

15.4.2. Thu hồi bạch kim

Pt từ dung dịch cũ hỏng, từ nước rửa được thu hồi dưới dạng platin sunfit. Dung dịch thu hồi được axit hóa bằng HCl rồi sục khí H_2S vào. Kết tủa platin sunfit thu được đem lọc, rửa, sấy và nung trong không khí để khử thành Pt kim loại.

15.5. MẠ PALADI

Paladi (Pd) là kim loại mềm, dễ cán kéo, có màu trắng bạc; rẻ nhất trong số các kim loại nhóm platin. Trọng lượng riêng của Pd là 12,0 g/cm³; trong lượng nguyên tử 106,7; hóa trị 2 và 4; điện thế tiêu chuẩn của Pd/Pd^{2+} bằng +0,99 V; đương lượng điện hóa của Pd^{2+} là 1,99 g/Ah, của Pd^{4+} là 1,0 g/Ah; điện trở riêng $10,9.10^{-8} \Omega.m$; nhiệt độ nóng chảy 1555 °C.

Paladi hòa tan trong cường toan, HNO_3 và tan chậm trong HCl. Lớp mạ paladi được dùng trong kỹ thuật điện để làm các tiếp điểm có điện trở tiếp xúc không thay đổi trong suốt thời gian sử dụng. Mạ paladi còn dùng để chế tạo các gương phản chiếu hoặc để làm lớp bảo vệ trang sức. Chiều dày lớp mạ

thường từ 0,5 đến 5 μm . Có thể mạ trực tiếp Pd lên đồng hay bạc; trên các kim loại khác phải mạ lót đồng hay bạc trước.

15.5.1. Các dung dịch mạ paladi

Để mạ paladi thường dùng các loại dung dịch ghi trong bảng 15.3.

- *Dung dịch amon clorua* (số 1 và 2) cho lớp mạ bóng khi độ dày nhỏ hơn 5 μm ; dày trên 5 μm cho lớp mạ mờ. Lớp mạ khá dẻo. Hiệu suất dòng điện của dung dịch này giảm khi tăng mật độ dòng điện hay khi giảm nồng độ Pd. Khả năng phân bố của dung dịch này thấp hơn dung dịch photphat. Dung dịch số 1 để mạ cho vật có hình dạng đơn giản; dung dịch số 2 để mạ cho vật có hình dạng phức tạp. Anot bằng paladi.

Bảng 15.3. *Các dung dịch mạ paladi*

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số			
	1	2	3	4
PdCl ₂ , tính ra paladi	20-30	15-25	3-20	10-14
NH ₄ Cl	15-20	-	-	50-80
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	-	-	100-130	-
(NH ₄) ₂ HPO ₄	-	-	15-60	-
Axit benzoic	-	-	1,5-3,0	-
NaNO ₂	-	-	-	40-80
Amon sunfamat	-	-	-	80-100
NH ₄ OH 25%	-	150-250	-	100-150
HCl, $d=1,19$	-	10-25	-	-
(NH ₄) ₂ SO ₄	-	20-40	-	-
Sacarin	-	0,8-1,2	-	-
D_c , A/dm ²	0,5-1,5	1-2	0,1-0,5	0,5-1,0
Nhiệt độ, °C	15-30	10-30	50-75	60-80
pH	8,5-9,5	4,0-4,5	6,5-7	6,5-7,5

- *Dung dịch photphat* (số 3) : Làm việc ổn định và ít nhạy với tạp chất hơn dung dịch amonclorua. Nhưng dung dịch này cho năng suất thấp và chỉ mạ dày dưới 2 μm . Mạ được cho vật có hình dạng phức tạp. Hiệu suất dòng điện trong dung dịch loãng giảm đi rất nhiều khi tăng mật độ dòng điện, còn trong dung dịch có 5-10 g/l Pd thay đổi rất ít. Anot không tan bằng titan mạ Pt hay grafit.

- *Dung dịch sunfamat* (số 4) : Cho phép mạ dày đến 100 μm , lớp mạ không có vết nứt, gắn bám chắc với nền. Mạ được cho các vật có hình dạng phức tạp. Hiệu suất dòng điện catot khoảng 50%, và chỉ tăng rất ít khi nâng

cao mật độ dòng điện. Anot không tan bằng titan mạ Pt, grafit hay anot tan paladi.

- *Pha chế dung dịch* : Dung dịch 2 pha chế bằng cách hòa tan PdCl_2 (màu đỏ nâu) vào HCl, đun nóng $70-90^\circ\text{C}$, khuấy kỹ và thêm NH_4OH 25% vào cho đến khi tan hết. Dung dịch thu được có màu vàng chanh của paladi tetraamonclorua, thêm muối amon và các phụ gia, thêm nước đến thể tích ấn định; mạ xử lý và bắt đầu vận hành.

- *Tái sinh dung dịch cũ* : Bằng cách thêm HCl vào. Lúc này sẽ sinh ra kết tủa màu vàng cam của paladi diamonclorua. Lọc, rửa kết tủa bằng nước thật lạnh với lượng ít nhất (kéo nó tan mất) rồi chuyển thành paladi tetraamonclorua bằng cách hòa tan chúng trong amoniac.

15.6. MẠ INĐI

Indi (In) là kim loại màu trắng bạc. Trong lượng riêng $7,31 \text{ g/cm}^3$; trọng lượng nguyên tử 114,76; hóa trị 3; điện thế tiêu chuẩn 20,35 V; đương lượng điện hóa 1,4 g/Ah. Indi rất dẻo, dai chịu mài mòn rất tốt; độ cứng khoảng 40-8- MPa. Nhiệt độ nóng chảy rất thấp 150°C .

Indi bền trong không khí, trong kiềm, trong các axit vô cơ nguội (trừ axit nitric). Có độ bền rất cao trong dầu bôi trơn và các sản phẩm oxy hóa của nó, vì vậy lớp mạ indi được dùng để mạ cho các pittông làm việc ma sát trong môi trường dầu bôi trơn.. Indi còn được dùng để mạ gương và các vật phản chiếu ánh sáng vì nó phản xạ được toàn bộ các ánh sáng đơn sắc trong phổ ánh sáng. Chiều dày lớp mạ indi thường từ 0,3 đến $3 \mu\text{m}$.

15.6.1. Các dung dịch mạ indi

- Dung dịch clorua có thành phần và chế độ mạ sau :

InCl_3	20-40 g/l
NaCl	30-60 g/l
Gelatin	2 g/l
Tioure	0,5 g/l
D_c	dưới $1,5 \text{ A/dm}^2$
Nhiệt độ	$15-25^\circ\text{C}$
pH	1,5-2,2

Kết tủa kín, mịn, đồng đều.

- Dung dịch sunfat có thành phần và chế độ mạ sau :

$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	50-70 g/l
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	10-15 g/l
D_c	$1-2 \text{ A/dm}^2$

Nhiệt độ	15-25 °C
pH	2,0-2,7
Anot	Indi hay grafit.

15.7. MẠ RUTENI

Ruteni (Ru) là kim loại có màu trắng bạc, phản quang tốt. Trọng lượng riêng 12,4 g/cm³, trọng lượng nguyên tử 101, hóa trị 4 và 8; nhiệt độ nóng chảy 2250 °C.

Ruteni và rodi có nhiều tính chất rất giống nhau trong việc hình thành lớp mạ, mặt khác ruteni lại rẻ hơn rodi nhiều. Vì vậy mà mạ ruteni thường được ưa dùng hơn.

Có thể mạ ruteni bóng, cứng, không nứt, dày đến 1,5 µm trên đồng thau từ dung dịch sau :

(NH ₄) ₃ (Ru ₂ NCl ₈ .2H ₂ O)	12 g/l
HCl	đến pH 1
Amon sunfamat	10 g/l
Nhiệt độ	70 °C
D _c	1 A/dm ²

Khi mạ nồng độ axit tăng dần lên, cần dùng NH₄OH 1:1 để điều chỉnh lại pH. Anot không tan bằng bạch kim hay titan mạ bạch kim.

Cũng có thể mạ ruteni bóng, cứng, không nứt khi dày đến 2,5 µm trên nền đồng thau từ dung dịch sau :

K ₃ (Ru ₂ NCl ₈ .2H ₂ O)	10 g/l
HCl	đến pH 1,3
Amon format	10 g/l
Nhiệt độ	70 °C
D _c	0,8 A/dm ²

Amon format có tác dụng ngăn cản RuO₄ hình thành trên anot nên đã cho phép mạ dày hơn mà không bị nứt.

Chương 16

MẠ LÊN CHẤT DẸO

Kim loại hóa bề mặt chất dẻo đã mở rộng phạm vi ứng dụng của chất dẻo lên rất nhiều vì nó đã hội tụ được các ưu điểm của hai loại vật liệu này trong một sản phẩm. Chất dẻo kim loại hóa sẽ có thêm được tính dẫn điện, dẫn nhiệt; có thể hàn kim loại lên được; bề mặt đẹp, cứng hơn; chất dẻo được bảo vệ và chậm bị lão hóa hơn; thay thế được cho các vật bằng kim loại và hợp kim nhẹ và màu. Chất dẻo kim loại hóa được dùng nhiều trong công nghiệp ô tô, chế tạo thiết bị, công nghiệp thông tin, điện tử và trong chế tạo các hàng dân dụng, ...

Có nhiều phương pháp kim loại hóa chất dẻo : cơ học, vật lý, hóa học, điện hóa. Phương pháp cơ học như bọc, dập nóng, ... Phương pháp vật lý là kim loại được chuyển thành thể lỏng hay thể hơi rồi cho tiếp xúc với bề mặt chất dẻo để tạo thành lớp phủ kim loại trên nó. Có thể thực hiện quá trình này bằng cách bốc bay kim loại trong chân không bám lên chất dẻo hay bằng cách dùng không khí nén phun kim loại lỏng thành bụi nhỏ phủ lên chất dẻo. Phương pháp hóa học dựa vào phản ứng diễn ra trên bề mặt chất dẻo để tạo thành lớp phủ kim loại, và thường được tiến hành trong dung dịch. Ion kim loại trong dung dịch kết tủa được lên mặt chất dẻo là nhờ tác dụng của chất khử. Cách này cho lớp phủ đồng đều.

Phương pháp điện hóa kim loại hóa chất dẻo gồm các bước sau :

- 1/ Gia công bề mặt, gồm gia công cơ, tẩy dầu mỡ, tẩy thực;
- 2/ Tạo lớp bề mặt có hoạt tính xúc tác, gồm các bước nhay hóa và hoạt hóa bề mặt;
- 3/ Tạo lớp dẫn điện bằng phương pháp mạ hóa học (mạ đồng hóa học hay kền hóa học);
- 4/ Mạ điện tiếp cho đạt chiều dày cần thiết (mạ đồng, mạ kền, mạ crom, ...).

16.1. NHỮNG YÊU CẦU VỀ CHẤT DẸO ĐỂ MẠ HÓA HỌC VÀ ĐIỆN HÓA

Chất dẻo để mạ hóa học và điện hóa phải có các tính chất sau : tẩy mòn được trong axit một cách dễ dàng đồng thời lại phải bền hóa trong tất cả các

dung dịch dùng để chuẩn bị bề mặt và mạ hóa học; chất dẻo không bị hỏng trong các dung dịch đồng thời không làm hỏng các dung dịch ấy.

Chất dẻo ABS (đồng polyme acrylonitril, butadien và styrol) hiện được dùng phổ biến nhất để mạ kim loại vì nó thỏa mãn được các yêu cầu trên đồng thời bản thân nó cũng khá cứng vững, dễ gia công, nên tạo phôi rất tốt cho mạ kim loại. Trong ABS, butadien phân tán rất mịn và đều khắp toàn khối chất dẻo, mặt khác nó lại dễ hòa tan vào các axit vô cơ hơn các thành phần khác của chất dẻo; cho nên bề mặt chất dẻo sau khi tẩy axit sẽ trở nên xốp, đảm bảo cho lớp kim loại mạ gắn bám cơ học tốt với nền.

Ngoài ra cũng có thể mạ cho chất dẻo polypropylen, polycacbonat, polysunfon, phenolformaldehyt, epoxy cốt thủy tinh,

Kết cấu và hình dạng của vật bằng chất dẻo cần có những đặc điểm sau : chiều dày thành chất dẻo phải đồng đều và không nên nhỏ hơn 2,5 mm; mặt phẳng không nên quá lớn để làm nứt lớp mạ, tốt nhất là không lớn hơn 10 cm², nếu cần lớn hơn phải thêm các hình hoa văn, các đường nét trang trí vào. Các phần lõm không nên quá sâu và miệng phải tương đối lớn để dễ rửa sạch. Không nên có những đường gân quá sát nhau cũng như các khe, rãnh, lỗ, lồi lõm quá phức tạp, chiều rộng của chúng nên gấp ba lần chiều sâu và đáy nên vè tròn. Các đỉnh nhọn, các góc vuông thành sắc cạnh để làm bong, nứt lớp kim loại, cần phải vè tròn chúng với bán kính cong $R = 1,5-2$ mm. Không nên chỉ mạ một phần của vật phẩm, vì tại chỗ phân cách lớp kim loại dễ bị bong ra. Bề mặt trước khi mạ không được có khuyết tật vì sau khi mạ sẽ càng lộ rõ hơn và dễ bị bong tại đó.

Để có sản phẩm chất dẻo được tốt khuôn đúc nó phải dùng loại thép chất lượng cao, không rỉ xốp, được nấu đúc trong chân không; khuôn phải được đánh bóng thật nhẵn (độ nhấp nhô không được quá 0,2 μ m); sau đó khuôn phải được mạ crom.

Sản phẩm nhựa cần mạ kim loại phải có chỗ tiếp điện thuận lợi ở mặt sau, chỗ khuất, như các lỗ, gờ, rãnh, các tai, mấu,... nếu không có phải chừa các đầu rọt lại để tiếp điện, mạ xong mới cắt đi.

16.2. GIA CÔNG BỀ MẶT CHẤT DẺO

Chất lượng gia công bề mặt chất dẻo sẽ quyết định chất lượng lớp mạ mà trước tiên là độ gắn bám của kim loại với nền chất dẻo. Gia công bề mặt chất dẻo trước khi mạ gồm các bước : *gia công cơ, tẩy dầu mỡ, tẩy thực* .

Gia công cơ nhằm làm nhám bề mặt bằng cách mài, chải, quay xóc khô hay ướt, phun cát khô hay ướt. Vật bề gia công trong thùng quay hay chuồng

quay. Vật liệu mài là cát thạch anh, bột cacborun hay corun, ... Để loại hết vật liệu mài bám trên sản phẩm dùng không khí nén thổi sạch.

Tẩy dầu mỡ nhằm loại bỏ hết màng chất béo bám trên chất dẻo. Tẩy dầu mỡ có thể tiến hành trong dung môi hữu cơ như tricloetylen, axeton, xylen, rượu etylic hay trong dung dịch kiềm loãng có thêm các phụ gia hoạt động bề mặt. Thông thường hay dùng dung dịch gồm NaOH (100-200 g/l), các photphat (10-30 g/l) hoặc cacbonat (10-20 g/l) có thêm chất hoạt động bề mặt và chất nhũ hóa. Bề mặt chất dẻo được xem là sạch dầu mỡ khi phun bụi nước lên mặt sẽ bám đều từng giọt nhỏ riêng rẽ; hoặc nhúng chất dẻo vào nước cất rồi nhẹ nhàng rút ra từ từ, bề mặt của nó phải ướt đều khắp nơi.

Tẩm thực là tẩy chất dẻo trong môi trường axit để các phản ứng hóa học xảy ra trên bề mặt nhằm làm thay đổi cấu trúc và tính chất hóa lý của nó. Tẩm thực xong trên bề mặt sinh ra các lỗ xốp, các điểm sâu tế vi, có cấu tạo phức tạp, đảm bảo cho kim loại bám chắc lên chất dẻo. Chất dẻo có loại dễ tẩm thực như nhựa ABS vì chúng không quá bền hóa; có loại khó tẩm thực như các nhựa flo vì chúng là vật liệu trơ hóa học; có loại kém bền hóa như metanmetacrylat, polyamin. Để có bề mặt tẩm thực tốt thường phải tiến hành khâu này theo nhiều bước: xử lý bằng dung môi, bằng axit, bằng kiềm hoặc các chất tẩm thực đặc biệt. Gia công như vậy lớp bề mặt sẽ được xới lên hoặc bào mòn đi. Tùy theo từng loại nhựa mà chọn thành phần dung dịch và chế độ tẩm thực cho thích hợp.

Ngoài yêu cầu làm nhám, tẩm thực còn phải làm cho bề mặt có tính háo nước mạnh nữa. Muốn vậy dung dịch tẩm thực axit cần phải có mặt các chất oxy hóa hoặc các chất khử để làm thay đổi cấu trúc và hóa tính của bề mặt. Mỗi loại dung dịch tẩm thực khác nhau có tác dụng riêng với từng thành phần khác nhau của khối chất dẻo, tạo nên những tính chất khác nhau cho bề mặt. Chất oxy hóa hay dùng trong dung dịch tẩm thực là axit cromic, axit nitric, kali pemanganat trong môi trường kiềm hay axit. Chất khử hay dùng trong dung dịch tẩm thực là Na kim loại trong hydrofuran, hay trong naphtalen, trong amoniac lỏng, trong diphenylsunfoxyl. Để tẩm thực trong dung dịch cromat được êm dịu hơn thường cho thêm axit photphoric, các photphat, các muối kim loại và chất hoạt động bề mặt.

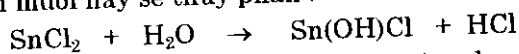
Kiểm tra bằng mắt bề mặt sau khi tẩm thực: phải nhẵn, hơi mờ đi, bám nước tốt. Kiểm tra bằng kính hiển vi bề mặt sau khi tẩm thực: phải có hình dạng xốp như bọt biển, phần xốp có độ nhám $R_z \sim 1 \mu m$. Sau khi tẩm thực trong dung dịch cromat trên bề mặt thường còn sót lại các ion Cr^{6+} , khi hoạt hóa các ion này sẽ làm hỏng chất xúc tác trên bề mặt. Vì vậy cần phải loại trừ chúng bằng cách trung hòa trong dung dịch $NaHSO_3$ hay $Na_2S_2O_3$ hoặc HCl qua 1,0-1,5 ph ở nhiệt độ phòng.

16.3. TẠO BỀ MẶT CÓ HOẠT TÍNH XÚC TÁC

Sau khi gia công xong bề mặt phải được nhay hóa và hoạt hóa để tạo tính chất xúc tác cho nó, đảm bảo cho khâu mạ hóa học tiếp theo xảy ra có kết quả.

16.3.1. Nhay hóa

Nhay hóa là xử lý bề mặt (đã gia công) bằng dung dịch thiếc (II) clorua để nâng cao hoạt tính bề mặt đối với các khâu tiếp theo. Sau khi nhúng vào dung dịch này, trên mặt chất dẻo sẽ bám đọng muối thiếc clorua, khi rửa nhúng trong nước lạnh muối này sẽ thủy phân:

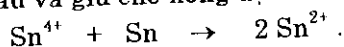


tạo thành hợp chất thiếc khó tan. Chất này tạo thành màng keo rất mỏng phủ khắp bề mặt làm cho tính khử được tăng cường và phân bố đều khắp trên bề mặt. Chú ý nên rửa hai lần để muối thủy phân hết trên toàn bộ bề mặt; chỉ rửa nhúng, không nên rửa dưới vòi nước làm trôi mất muối thiếc.

Hai dung dịch nhay hóa và chế độ vận hành của chúng như sau:

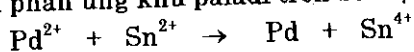
SnCl ₂	10-100 g/l	40 g/l
HCl (d=1,18)	80 ml/l	40 ml/l
Nhiệt độ	phòng	phòng
Thời gian	0,5-15 ph	5-10 ph

Pha dung dịch bằng cách hòa tan thiếc clorua vào HCl đặc cho đến khi tan hết, thêm nước cất đến thể tích đã tính toán. HCl có tác dụng khắc phục sự thủy phân của muối thiếc làm ổn định dung dịch. Để khắc phục Sn²⁺ bị oxy hóa thành Sn⁴⁺ nên cho vào dung dịch 2 g/l Sn kim loại. Nó sẽ tác dụng với Sn⁴⁺ theo phản ứng sau và giữ cho nồng độ Sn²⁺ không đổi:



16.3.2. Hoạt hóa

Hoạt hóa là xử lý bề mặt (đã nhay hóa) bằng dung dịch chứa các hợp chất kim loại có hoạt tính xúc tác như Pd, Pt, Ag, Au, Thường dùng nhất là dung dịch chứa hợp chất paladi. Khi nhúng vật đã nhay hóa vào dung dịch paladi clorua sẽ xảy ra phản ứng khử paladi trên bề mặt:



Paladi sinh ra ở dạng rất nhỏ mịn, phân tán là chất xúc tác cho quá trình khử hóa học đồng hay kẽm tiếp đó.

Hoạt hóa có thể tiến hành một trong hai dung dịch sau:

PdCl ₂	0,5-0,8 g/l	0,2-0,5 g/l
HCl (d=1,19)	1-10 ml/l	1-3 ml/l

Nhiệt độ	phòng	phòng
Thời gian	3-10 ph	2-5 ph.

Pha chế dung dịch bằng cách hòa tan paladi vào HCl đặc, đun nóng đến 50-80 °C cho tan hết, thêm nước cất đến thể tích đã tính toán. Hàng tuần phải bổ sung điều chỉnh nồng độ paladi clorua ít nhất 1 lần.

Nếu sau đó chất dẻo được mạ đồng hóa học thì có thể hoạt hóa bằng dung dịch gồm: bạc nitrat 2-5 g/l, amoniac 25% 10-15 ml/l.

Thu hồi paladi: paladi đắt và hiếm, cần phải thu hồi nó từ nước rửa, dung dịch cũ hỏng, bằng cách cô đặc rồi kết tủa paladi hai lần bằng dimetyl glyoxym. Lọc, sấy, nung đến 700 °C. Paladi oxyt thu được hòa tan trong cường toan, đun đuổi hết axit nitric, được paladi clorua dùng để pha chế dung dịch hoạt hóa.

Công nghệ mới gộp chung hai quá trình nhay hóa và hoạt hóa làm một. Dung dịch này gồm đồng thời cả hai muối clorua của thiếc (II) và của paladi trong môi trường HCl, các muối này tạo thành một phức chất có màu đậm. Thành phần và chế độ làm việc của dung dịch này như sau:

PdCl ₂	0,1-10 g/l
SnCl ₂ .2H ₂ O	10-100 g/l
HCl (<i>d</i> = 1,18)	25-120 ml
KCl	28-100 g/l
Nhiệt độ	phòng
Thời gian	3-10 ph

Sau đó lại xử lý tiếp trong dung dịch xúc tiến natri hypophotphat 5-15% trong 2-5 ph. Xúc tiến là để làm tăng tốc độ kết tủa lớp phủ kim loại sau đó và để tránh bị lẫn chất hoạt hóa vào dung dịch mạ hóa học, làm hỏng nó.

16.4. MẠ HÓA HỌC TẠO LỚP DẪN ĐIỆN

Lớp mạ hóa học thường là đồng hay kẽm; tuy nhiên hiện nay trong các quá trình đặc biệt có thể dùng mạ hóa học coban, sắt, bạc, vàng,... Nhờ cách mạ hóa học này đã phủ được lớp dẫn điện mỏng 0,1-0,3 μm lên bề mặt chất không dẫn điện, tạo điều kiện để mạ tiếp bằng phương pháp điện hóa có tốc độ nhanh hơn đến chiều dày mong muốn.

Điều kiện để diễn ra quá trình mạ hóa học là dung dịch phải có chất khử đủ mạnh và kim loại giải phóng ra phải có tác dụng xúc tác trở lại phản ứng khử, nói cách khác quá trình mạ này phải là một *phản ứng khử tự xúc tác*. Dung dịch mạ hóa học phải bao gồm: muối kim loại, chất khử, ligand tạo phức để tan với ion kim loại, chất đệm, chất ổn định và các phụ gia khác.

Các thông số công nghệ chính của quá trình mạ hóa học là:

- Tốc độ mạ, thường rất chậm, cỡ 2-5 $\mu\text{m/h}$ và chậm dần theo tuổi của dung dịch. Riêng dung dịch kền hóa học có tốc độ mạ cao hơn, cỡ 20-25 $\mu\text{m/h}$;

- Tuổi phục vụ của dung dịch, tức là thời gian tối đa có thể khai thác ở nó. Thời điểm phải thải dung dịch là lúc bắt đầu có hiện tượng khử kim loại trong lòng khối dung dịch hay lượng sản phẩm phản ứng và tạp chất tích tụ trong dung dịch bắt đầu vượt quá quy định:

- Hệ số sử dụng chất khử, là tỷ số giữa lượng chất khử tính toán theo lý thuyết với lượng chất khử thực tế đã dùng cho phản ứng để khử 1 nguyên tử gam kim loại;

- Độ nhạy của dung dịch đối với độ hoạt hóa của bề mặt; độ hoạt hóa được xác định bằng lượng chất hoạt hóa tối thiểu có trên một đơn vị bề mặt đủ đảm bảo để bắt đầu có kết tủa thành lớp mạ. Độ hoạt hóa có quan hệ với tính ổn định của dung dịch: dung dịch càng ít ổn định thì phản ứng càng dễ xảy ra trên bề mặt hoạt hóa, và có thể xảy ra trên bề mặt kém hoạt hóa hơn.

Yêu cầu đối với dung dịch mạ hóa học là phải dùng được lâu, và có thể hiệu chỉnh lại nồng độ các thành phần của chúng, chính vì thế chúng buộc phải có độ ổn định cao và độ nhạy thấp với tạp chất. Đối với các dung dịch sử dụng nhiều lần phải tiến hành lọc và điều chỉnh nồng độ của chúng để dùng lại lần sau, còn với các dung dịch chỉ sử dụng một lần thì tận dụng chúng bằng cách dùng mật độ tải lớn.

16.4.1. Mạ đồng hóa học

Bảng 16.1. Các dung dịch mạ đồng hóa học

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số			
	1	2	3	4
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7	10-15	10	10-15
Kali-natri tatrat	-	50-60	40	-
Na_2EDTA	-	-	-	60-70
NaOH	4,5	10-15	7-8	10-15
Formalin 37%, ml/l	26	10-15	13-14	15-20
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2	2-3	-	2-3
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	-	0,0005-0,001	0,0005-0,001	0,0005-0,0008
hay $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	-	-	0,0005-0,001	-
Natri diethylditiocacamat	-	-	-	0,01-0,015
Tốc độ kết tủa, $\mu\text{m/h}$	0,4	0,8-1,0	1,0	1,0-1,2
Thời gian, ph	10-40	10-20	10-20	10-15
pH	12,1-12,2	12,2-12,8	12,4-12,6	12,2-12,3
Nhiệt độ, °C	phòng	phòng	phòng	phòng

Các dung dịch mạ đồng hóa học có chứa muối đồng hóa trị 2, chất tạo phức với đồng, chất khử, chất đệm, chất ổn định và các phụ gia như trình bày trong bảng 16.1.

Muối đồng thường dùng đồng sunfat, nhưng cũng có thể dùng đồng nitrat, clorua, cacbonat, tetrat, gluconat.

Chất khử thường dùng trong sản xuất là formaldehyt (dung dịch nước của nó gọi là formalin). Phản ứng khử xảy ra trên bề mặt xúc tác như sau :



Lúc đầu bề mặt có chất xúc tác là Pd hay Ag, sau đó là Cu. Cu thay Pd (hay Ag) xúc tác cho phản ứng trên (phản ứng tự xúc tác). Thoát đầu bề mặt có màu đen, dần dần chuyển sang màu hồng của đồng. Tốc độ kết tủa đồng từ các dung dịch này khoảng 1 $\mu\text{m}/\text{h}$. Chiều dày lớp dẫn điện nên lấy trong khoảng 0,2-0,3 μm .

Phản ứng khử đồng bằng formalin chỉ xảy ra trong dung dịch có pH từ 11 trở lên. pH dung dịch càng cao, tốc độ mạ đồng càng nhanh. Dùng NaOH hay Na_2CO_3 để duy trì pH của dung dịch. Khi ngừng mạ phải hạ pH xuống dưới 11 bằng H_2SO_4 . Mật độ tải khoảng 2,5 $\text{dm}^2/\text{lít}$ dung dịch. Trong quá trình mạ phải lắc.

Phụ gia muối kền nhằm thúc đẩy phản ứng và tăng chất lượng lớp mạ.

Chất tạo phức có thể là tetrat, glycerin, xitrat, natri etylendiamin tetraacetat (Na_2EDTA), ... Các phức này phải đảm bảo tăng độ hòa tan của muối đồng trong dung dịch kiềm, có khả năng bị khử trên bề mặt xúc tác để hình thành lớp mạ, nhưng không được tự khử trong lòng khối dung dịch.

Chất ổn định : hyposunfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), tioure ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), dietylditiocacbammat, rượu bậc cao, một số chất hoạt động bề mặt, ... có tác dụng khác phục hiện tượng khử phức đồng trong khối dung dịch. Chúng hấp phụ lên các hạt rắn mới sinh ra trong dung dịch, làm cho các hạt này mất khả năng biến thành các trung tâm kết tinh.

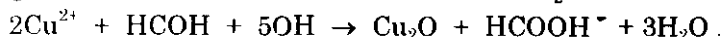
Dung dịch loãng ổn định hơn dung dịch đặc, nhưng tốc độ kết tủa đồng lại chậm.

Hai phản ứng phụ thường gặp trong mạ đồng hóa học là:

- Phản ứng oxy hóa formalin, làm giảm chất khử và pH dung dịch:



- Phản ứng khử Cu^{2+} thành Cu^+ và sinh ra kết tủa Cu_2O :



Các phân tử Cu_2O này có thể trở thành các trung tâm khử đồng, khi đó đồng kim loại sẽ sinh ra trong toàn khối dung dịch. Để ngăn chặn hiện tượng này làm cho dung dịch ổn định hơn, ngoài việc cho vào dung dịch chất tạo

phức, chất ổn định còn phải khuấy bằng không khí nén để oxy hóa Cu_2O , lọc dung dịch liên tục.

Hiệu chỉnh dung dịch bằng cách bổ sung dung dịch đặc của các chất đồng sunfat, xút và formalin 37%.

Màng đồng hóa học rất mỏng, dễ bị cào tuột, bị oxy hóa, bị tác dụng hóa học, bị tác dụng của nhiệt, ... nên tại các điểm tiếp diện màng đồng dễ bị cháy khi dòng điện chạy qua trong quá trình mạ điện sau đó, gây nên phế phẩm. Vì vậy cần kiểm tra kỹ bằng mắt chất lượng lớp đồng hóa học, nhất là tại các tiếp điểm và tìm cách khắc phục các khiếm khuyết trước khi mạ điện tiếp.

Các hư hỏng thường gặp khi mạ đồng hóa học và nguyên nhân của chúng :

1/ Lớp mạ chỉ có từng vùng một, do :

- Tắm thực không đều. Cần cải tiến khâu tắm thực;
- Các vật mạ chồng chất, che khuất lẫn nhau. Cần bố trí lại;
- Nhiệt độ hay pH dung dịch quá thấp hoặc do khuấy không đều.

2/ Không có lớp mạ, do :

- pH dung dịch quá thấp (dưới 11). Cần thêm dung dịch kiềm vào;
- Thiếu formalin. Cần bổ sung thêm;
- Thừa chất ổn định. Cần thêm formalin và kiềm, nếu không chuyển

biến phải thay dung dịch mới.

3/ Lớp đồng nhám và tối, do :

- Bề mặt tắm thực quá mức. Cần giảm thời gian tắm thực;
- pH dung dịch quá cao. Cần thêm axit sunfuric vào;
- Sau hoạt hóa rửa không kỹ. Cần thay nước và rửa kỹ hơn.

4/ Lớp mạ loang, lốm đốm, do :

- Sau nhạ hóa rửa không kỹ. Cần thay nước và rửa kỹ.

5/ Dung dịch bị đục, do :

- Mật độ tải quá lớn. Cần giảm bớt vật mạ trong bể;
- Dung dịch mạ đồng bắt đầu tự phân hủy. Cần ngừng mạ và sục không khí vào dung dịch, lọc sang bể khác, thêm chất ổn định.

6/ Tốc độ mạ quá chậm, do :

- Nồng độ dung dịch nhạ hóa hay hoạt hóa quá thấp. Cần thêm hóa chất vào các dung dịch này;

- Nhiệt độ dung dịch nhạ hóa hay hoạt hóa quá thấp. Cần đun lên đến 20°C , nhất là mùa đông;

- Nồng độ đồng trong dung dịch mạ quá loãng;
- Nhiệt độ hay pH của dung dịch mạ hóa học quá thấp.

16.4.2. Mạ kền hóa học

Mạ kền hóa học cho phép thu được lớp mạ dày đều trên các vật mạ có hình dạng phức tạp. So với mạ điện hóa học, mạ kền hóa học có năng suất cao hơn, dung dịch ổn định hơn, lớp mạ gắn bám tốt với nhiều loại chất dẻo hơn; ít bị cháy vùng tiếp diện khi chuyển sang mạ điện.

Mạ kền hóa học cho chất dẻo cũng cần phải nhạ hóa bề mặt trong dung dịch thiếc (II) clorua, và hoạt hóa trong dung dịch có ion kim loại xúc tác. Chất hoạt hóa xúc tác cho mạ kền hóa học có thể là coban (chỉ dùng cho dung dịch kiềm), kền, ruteni, rodi, paladi, osmi, iridi, bạch kim, cũng có thể là sắt, nhôm, beryli và titan. Tuy nhiên trong sản xuất hay dùng dung dịch paladi clorua hoặc bạc nitrat để hoạt hóa bề mặt.

Thành phần dung dịch, chế độ mạ, và các điều cần lưu ý khi mạ kền hóa học đã trình bày ở mục 12.5 và bảng 12.4.

Dung dịch kiềm (dung dịch số 4) mạ lên chất dẻo rất hiệu quả, nó gồm có muối kền, xitrat, muối amôn. Khi có dư muối amôn thì xitrat sẽ tạo phức với kền. Nếu dùng muối của aminoaxit làm chất tạo phức thì có thể mạ kền hóa học trong môi trường trung tính hoặc môi trường kiềm ở nhiệt độ cao (98 - 99 °C).

Dung dịch axit số 5 (bảng 12.4) mạ cho chất dẻo khá phù hợp.

Các hư hỏng thường gặp khi mạ kền hóa học cho chất dẻo :

1/ Không có lớp mạ, do :

- Dung dịch nhạ hóa hay dung dịch hoạt hóa đã quá loãng;
- Tắm thực bề mặt chưa đạt yêu cầu, hoặc thẩm thực quá mức yêu cầu.

2/ Lớp mạ chỉ có từng vùng riêng biệt, do :

- Dung dịch nhạ hóa đã kiệt. Cần bổ sung hóa chất;
- Bề mặt hoạt hóa chưa đạt. Cần khuấy hay thêm paladi clorua vào dung dịch.

3/ Lớp mạ bị đen, do : dung dịch nhạ hóa đã quá kiệt.

4/ Lớp mạ có chất lượng không đều, do :

- Nồng độ thiếc trong dung dịch nhạ hóa quá cao. Cần pha loãng;
- Tắm thực quá lâu. Cần giảm thời gian tắm thực;
- Thời gian mạ kền hóa học quá ngắn. Cần thêm thời gian;
- Tốc độ khử kền chậm. Cần chỉnh lại pH, tăng thời gian mạ kền hay tăng nồng độ kền cho dung dịch mạ;
- Nồng độ paladi cao quá. Cần pha loãng dung dịch hoạt hóa;
- Paladi bám thành dạng bột trên mặt chất dẻo. Cần rửa kỹ hơn sau khi hoạt hóa.

16.5. MẠ ĐIỆN ĐỂ TĂNG CHIỀU DÀY

Trên lớp đồng hay kền hóa học cần tiến hành mạ điện một lớp kim loại mỏng có độ dẻo tối đa rồi mới chuyển sang bể mạ điện bình thường cho đến khi đạt chiều dày mong muốn. Lớp mỏng và dẻo này thường là đồng mờ hay kền mờ, có tác dụng nâng cao độ gắn bám giữa lớp dẫn điện và các lớp tiếp theo. Thành phần dung dịch và chế độ mạ các lớp mỏng và dẻo như sau :

- Đối với mạ đồng :

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	190-250 g/l
H_2SO_4	50-65 g/l
D_c	1,5-2,0 A/dm ²
Nhiệt độ	25-35 °C
Thời gian	15-20 ph

- Đối với mạ kền :

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	150 g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150 g/l
H_3BO_3	30 g/l
D_c	1,5-2,0 A/dm ²
Nhiệt độ	25-35 °C
pH	1,2-2,0
Thời gian	5-8 ph

Sau đó mạ tiếp trong các dung dịch bình thường theo chế độ vẫn mạ cho các vật bằng kim loại đến chiều dày cần thiết. Cũng có thể dùng một dung dịch mạ nhưng mười phút đầu mạ ở mật độ dòng điện thấp, sau đó mới tăng lên mật độ dòng điện bình thường.

Khi mạ điện thường hay bị cháy lớp mạ hóa học, lý do là :

- Lớp mạ hóa học quá mỏng. Cần tăng thời gian mạ hóa học lên;
- Dùng mật độ dòng điện hơi lớn, nhất là thời điểm đầu. Cần giảm đến 0,3-0,5 A/dm² trong thời gian 5-10 ph rồi mới tăng lên mức bình thường;
- Diện tích tiếp xúc quá bé. Cần tăng thêm nhiều chỗ tiếp điện;
- Tiếp điểm bị hỏng. Cần tiếp xúc chặt giữa vật mạ và dây dẫn.

Chương 17

MẠ HỢP KIM

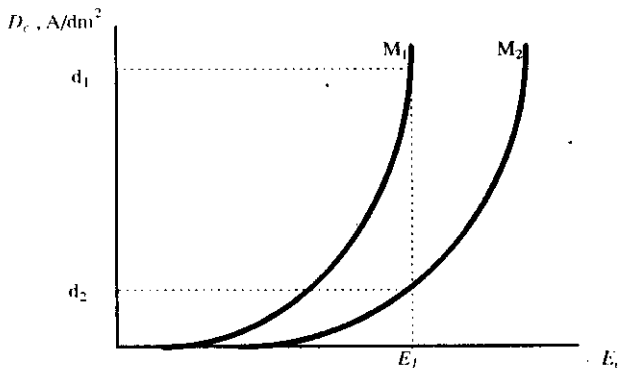
Khoa học và công nghệ tiến bộ đòi hỏi nhiều loại vật liệu mới. Mạ hợp kim là một phương pháp tạo ra trên bề mặt vật liệu truyền thống một lớp mỏng có tính chất đặc biệt của một vật liệu mới. Ví dụ :

- Để có vật liệu chống ăn mòn cao có thể mạ hợp kim Sn-Zn, Zn-Cd, Sn-Cd ,...
- Để có vật liệu chịu mài mòn cao có thể mạ hợp kim Sn-Pb, Pb-Zn, Ag-Cd, Sn-Pb-Sb ,...
- Để vật liệu có độ trang sức cao có thể mạ hợp kim Cu-Au, Au-Ag, Ni-Sn, Cu-Sn
- Để bề mặt có từ tính có thể mạ hợp kim Ni-Co, W-Co, Ni-Fe ,...
- Để gắn chắc caosu lên kim loại - mạ hợp kim Cu-Zn; để làm lớp lót trước khi sơn - mạ hợp kim Fe-Zn; để dễ hàn - mạ hợp kim Sn-Pb ,...

Khi mạ, trên catot có thể kết tủa đồng thời hai hay nhiều kim loại thành hợp kim, nếu điện thế phóng điện của các ion kim loại này xấp xỉ hay bằng nhau trong điều kiện điện phân nhất định nào đó, tức là :

$$E_1^o + (RT/n_1F)\ln a_1 + \Delta E_1^o = E_2^o + (RT/n_2F)\ln a_2 + \Delta E_2^o, \quad (17.1)$$

trong đó E_1^o , E_2^o - điện thế tiêu chuẩn của các kim loại M_1 và M_2 ;



Hình 17.1: Vị trí tương đối của các đường "điện thế - mật độ dòng điện" của hai kim loại kết tủa lên catot.

α_1, α_2 - hoạt độ của các ion kim loại tương ứng trong dung dịch;
 $\Delta E_1^0, \Delta E_2^0$ - độ phân cực khi kết tủa các kim loại.

Phương trình (17.1) cho thấy : muốn xích gần điện thế phóng điện của các ion kim loại M_1 và M_2 lại với nhau thì phải :

- thay đổi hoạt độ của các ion kim loại bằng cách thay đổi nồng độ của chúng hay chuyển chúng thành hợp chất phức;

- thay đổi độ phân cực catot, mật độ dòng điện hay nồng độ chất tạo phức trong dung dịch hoặc dùng chất hoạt động bề mặt.

Bảng đồ thị cho thấy : nếu thay đổi các điều kiện trên cho đến khi M_1 và M_2 phóng điện đồng thời thì các đường cong phân cực của chúng khá gần nhau và có một miền điện thế chung mà cả hai kim loại cùng phóng điện (hình 17.1). Từ hình 17.1 còn có thể tính ra thành phần của hợp kim. Như ở điện thế E_1 , mật độ dòng điện kết tủa M_1 là d_1 , nên phần dòng điện đã dùng để giải phóng kim loại M_1 trong hợp kim tất phải là : $H_1 = d_1 / (d_1 + d_2)$.

Còn mật độ dòng điện kết tủa kim loại M_2 là d_2 , nên phần dòng điện đã dùng để giải phóng kim loại M_2 trong hợp kim tất phải là : $H_2 = d_2 / (d_1 + d_2)$.

Theo giá trị đương lượng điện hóa của các kim loại này dễ dàng tính ra được thành phần của hợp kim.

Tuy nhiên trong điều kiện phóng điện thực tế, các cấu tử của hợp kim thường tương tác với nhau, cho nên thành phần hợp kim tính toán dựa theo đường cong phân cực như trên sẽ sai lệch nhiều, có khi không thể chấp nhận được. Khi phóng điện đồng thời hai kim loại trên catot thường xảy ra hoặc là hiện tượng khử phân cực (dịch điện thế phóng điện về phía dương hơn), hoặc là hiện tượng phân cực thêm (dịch thêm điện thế phóng điện về phía âm hơn) của một hoặc cả hai kim loại. Nguyên nhân là các kim loại tương tác với nhau trên điện cực tạo thành các hợp chất trung gian hay các dung dịch rắn; cũng có trường hợp chúng tương tác với nhau ngay trong dung dịch và gây nên các hiện tượng trên.

Thành phần pha của các hợp kim tạo thành trên catot đa số là phù hợp với biểu đồ trạng thái như các hợp kim nấu luyện, nhưng cũng không ít trường hợp lại khác hẳn. Có những hợp kim chỉ được tạo ra bằng phương pháp điện kết tủa.

17.1. HỢP KIM ĐỒNG THAU Cu-Zn

17.1.1. Tính chất và ứng dụng

Đồng thau có thành phần rất khác nhau, nhưng bằng phương pháp mạ điện lớp mạ đồng thau thường chứa từ 60-70% Cu, còn lại là Zn. Lớp mạ dễ

đánh bóng đến độ bóng cao. Tùy theo thành phần hợp kim mà màu sắc thay đổi từ vàng kim đến xanh xám. Gắn bám chắc với nền kim loại. Trong không khí dễ bị mờ đi. Dễ tan trong axit nitric, khó tan trong axit sunfuric, rất khó tan trong axit HCl. Tương đối bền trong các dung dịch kiềm.

Trọng lượng riêng của đồng thau là $8,5 \text{ g/cm}^3$. Dương lượng điện hóa được tính bằng tổng dương lượng điện hóa của đồng và kẽm theo tỷ lệ phần trăm của chúng. Ví dụ lớp mạ đồng thau chứa 30% Zn có dương lượng điện hóa $C_{\text{Cu-Zn}}$:

$$C_{\text{Cu-Zn}} = 0,7C_{\text{Cu}} + 0,3C_{\text{Zn}} = 0,7 \cdot 2,37 + 0,3 \cdot 1,22 = 2,02 \text{ g/Ah.}$$

Lớp mạ đồng thau trước đây thường dùng làm lớp lót cho kền, thiếc, bạc và vàng. Chiều dày lớp đồng thau trong các trường hợp đó từ 12 đến 15 μm . Do đồng khuếch tán lên các lớp nằm phía trên làm cho lớp lót trở nên giàu kẽm và tăng tính bảo vệ lên.

Ngày nay mạ đồng thau được dùng rất rộng rãi để tăng độ gắn bám của bề mặt thép hay nhôm với caosu khi ép nóng, chiều dày khi đó thường không vượt quá 3-5 μm . Mạ đồng thau cũng được dùng để tạo lớp phủ bảo vệ - trang sức. Ví dụ để trang sức cho các vật mau hỏng rẻ tiền có thể mạ đồng thau thay cho mạ kền.

Lớp mạ đồng thau dễ nhuộm thành các màu khác nhau trong các dung dịch amoniac, natri sunfit, cũng như dễ oxy hóa bằng phương pháp hóa học.

17.1.2. Các dung dịch mạ đồng thau

Điện thế tiêu chuẩn của đồng dương hơn của kẽm khá nhiều, trên 1 V, vì vậy không thể mạ hợp kim đồng thau từ dung dịch muối đơn được. Muốn dịch điện thế cân bằng của chúng lại gần nhau chỉ có thể thực hiện được nhờ chất tạo phức; chất này làm giảm hoạt độ của ion đồng rất nhiều so với ion kẽm.

Trong thực tế hay dùng dung dịch xyanua. Cấu tử ban đầu của nó là đồng xyanua, kẽm xyanua và natri xyanua. Khi pha chế chúng tương tác với nhau thành các hợp chất phức $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ và $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$. Phức đồng bền nên đồng khó phóng điện hơn. Phức kẽm ít bền hơn nên kẽm dễ phóng điện hơn. Nhờ đó mà chúng kết tủa đồng thời được và tạo thành hợp kim Cu-Zn.

Nồng độ xyanua tự do trong dung dịch quyết định chất lượng và tỷ lệ thành phần hợp kim. Xyanua tự do lớn, hợp kim sẽ giàu kẽm hơn, và ngược lại.

Tăng pH dung dịch cũng làm hợp kim giàu kẽm hơn (vì zincat sinh ra rất dễ phóng điện) cho nên phải giữ pH trong vòng 10 - 11.

Nhiệt độ có ảnh hưởng ngược lại. Tăng nhiệt độ sẽ làm hợp kim giàu đồng hơn và hiệu suất dòng điện cũng tăng lên (tăng 1 °C sẽ tăng 1%) vì vậy khi mạ phải giữ nhiệt độ ổn định. Giảm nhiệt độ chất lượng lớp mạ sẽ kém đi : giòn và nhám.

Amoniac làm cho lớp mạ đẹp hơn, thành phần hợp kim ổn định hơn, hiệu suất dòng điện cũng cao hơn.

Các dung dịch mạ đồng thau giới thiệu trong bảng 17.1

Bảng 17.1. Dung dịch mạ đồng thau (Cu-Zn)

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số	
	1	2
CuCN	35-55	50-65
Zn(CN) ₂	9-12	5-7
NaCN tự do	8-12	8-12
Na ₂ CO ₃	10-30	-
Na ₂ SO ₃	5-10	-
NH ₄ OH 25%	0,3-1,0	0,3-1,0
NaOH	-	25-35
Natri -Kali tatar	-	40-45
D_c , A/dm ²	0,3-1,0	2-3
Nhiệt độ, °C	15-30	50-55
Anot	Cu 70%-Zn 30%	Cu 20%-Zn 80%

Dung dịch 1 mạ hợp kim đồng thau chứa 70 % Cu có màu vàng . Dung dịch 2 cho lớp mạ chứa 5-20 % đồng có màu trắng, dùng để thay thế kẽm, mạ cho vật rẻ tiền mau hỏng.

Anot có cùng thành phần như lớp mạ. Diện tích anot lớn gấp 2-3 lần diện tích catot. Anot bằng đồng thau đúc hoặc cán. Anot đúc chỉ dùng $D_a < 0,5$ A/dm²; anot cán khi dùng phải ủ, tẩy trong HNO₃ 5%, rửa và chải sạch. Khi làm việc anot thường bị phủ các chấm trắng và xanh lục, cần phải thêm NaCN vào dung dịch để chúng tan đi; nếu không được phải cọ sạch bằng bàn chải sắt. Khi làm việc bề mặt nhẵn bóng là dung dịch thừa NaCN. Nếu anot có màng nâu sẫm và không bị mất khi cho dòng điện đi qua chứng tỏ anot lẫn nhiều chì. Anot lẫn nhiều thiếc sẽ có lấm chấm trắng. Giới hạn cho phép của các tạp chất là : Ni, As, Sn, Sb, Pb không được vượt quá 0,005%, còn Fe không được quá 0,01%.

Muối tatar có tác dụng khử thụ động anot, ổn định dung dịch và cho phép dùng D_c cao hơn; lớp mạ nhẵn và đồng đều hơn.

Pha chế dung dịch : Pha dung dịch phức xyanua của đồng và kẽm rồi đưa vào bể mạ; thêm 10-15% dung dịch cũ vào. Lượng xyanua tự do (dư) phải đúng như quy định. Treo anot vào và mạ xử lý dung dịch đủ lâu cho đến khi thu được lớp mạ tốt và đúng thành phần mong muốn.

Điều chỉnh nồng độ dung dịch chủ yếu là thêm NaCN, thỉnh thoảng mới thêm CuCN và $Zn(CN)_2$. Tăng pH bằng cách thêm dung dịch loãng Na_2CO_3 vào bể. Điều chỉnh NH_4OH theo kết quả phân tích.

Có thể mạ đồng thau trong dung dịch pyrophotphat không độc sau:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	4,8-6,2 g/l
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	4,4-6,0 g/l
$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	50-60 g/l
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	10-15 g/l
H_3BO_3	4-5 g/l
D_c	0,8-1,2 A/dm ²
Nhiệt độ	15-30 °C
Anot	Cu 70% - Zn 30%

17.2. HỢP KIM ĐỒNG THANH Cu-Sn

17.2.1. Tính chất và ứng dụng

Thành phần hóa học và hình dáng bên ngoài của lớp mạ đồng thanh có thể thay đổi trong phạm vi rộng. Hợp kim chứa 2-3% Sn có màu sắc giống như đồng; chứa 15-20% Sn có màu vàng kim; chứa trên 35% Sn có màu trắng xám. Thực tế hay dùng loại có khoảng 20% và loại có khoảng 40% Sn. Trọng lượng riêng dao động từ 8,2 đến 8,6 g/cm³ tùy theo thành phần của nó. Đường lượng điện hóa cũng tính như đối với đồng thau; đối với đồng thanh trắng nó bằng 1,85 g/Ah.

Lớp mạ đồng thanh đánh bóng sẽ sáng như gương; gắn bám tốt với nền kim loại và giữ được độ dẻo ở mọi chiều dày. Chúng có thể hàn ở nhiệt độ khá thấp khi dùng nhựa thông. Chúng có thể mạ lên thép, gang, đồng và các hợp kim kẽm.

Lớp mạ chứa 20% Sn thường được dùng như một lớp mạ độc lập; dùng bảo vệ cục bộ chống hóa cứng bề mặt; dùng làm lớp bảo vệ thép trong nước ngọt ở 90-100 °C; dùng làm lớp chống mài mòn cho các ổ trục, gối đỡ; dùng để thay lớp mạ đồng và kẽm trong hệ mạ bảo vệ trang sức nhiều lớp. Tuy là lớp mạ catot nhưng nó bảo vệ tốt hơn đồng và kẽm khi có cùng chiều dày vì nó ít xốp hơn, khi dày đến 35-40 μm hầu như không còn lỗ xốp.

Đồng thanh trắng (~40% Sn) có màu rất đẹp. Có thể nhuộm đen bằng cách oxy hóa anot trong NaOH 20%. nó cứng gấp 5-6 lần độ cứng của Cu và

xấp xỉ với độ cứng của Cr, độ cứng của nó 5,5 - 6,0 GPa; độ bền va đập gấp 4 lần của Ag, nhưng khác với bạc là đồng thanh trắng không bị mờ đi trong không khí. Hệ số phản quang 65-66%. Bền nhiệt đến 200 °C.

Tính dẫn điện của đồng thanh trắng chỉ kém có bạc và đồng, nhưng điện trở tiếp xúc của nó lại ổn định hơn. Hợp kim chứa trên 40% Sn được dùng làm lớp mạ cho đồ dùng nhà bếp, nhạc cụ, các tiếp điểm, để mạ cho dễ hàn,... Loại hợp kim này có nhiều lỗ xốp và vết nứt nên không dùng để mạ cho các vật làm việc trong điều kiện ăn mòn mạnh. Chiều dày lớp mạ trên thép phải là 25-30 μm , trên đồng và hợp kim đồng phải 12-14 μm .

17.2.2. Dung dịch mạ đồng thanh

Điện thế của đồng và của thiếc chênh nhau khá nhiều (gần 0,5 V), vì vậy muốn dịch gần điện thế của chúng lại với nhau phải dùng chất tạo phức. Trong sản xuất thường dùng dung dịch stanat-xyanua, trong đó đồng ở dạng phức xyanua, còn thiếc ở dạng phức stanat (vì thiếc không tạo phức với xyanua). Cấu tử ban đầu của là muối đồng, natri xyanua và natri stanat. Dung dịch có khả năng phân bố tốt. Bảng 17.2 giới thiệu một số dung dịch mạ đồng thanh.

Bảng 17.2. *Dung dịch mạ đồng thanh*

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ Cu-Sn	Dung dịch số		
	1	2	3
CuCN	35	40	11
Na ₂ SnO ₃	38	20	40
NaCN tổng	54	65	27
NaCN tự do	15	20	16
NaOH tự do	7,5	7,5	16
D_c , A/dm ²	3	0,1-0,8	3
Nhiệt độ, °C	65	60	65
pH	12,6	13	-
Sn, %	10	15	40

Tỷ số nồng độ Cu và Sn cũng như nồng độ NaOH tự do ảnh hưởng nhiều đến thành phần hợp kim. Ví dụ : khi Cu : Sn = 8 : 1 sẽ cho hợp kim chứa 4% Sn, còn khi Cu : Sn = 1 : 1 lượng Sn trong hợp kim sẽ tăng lên 20%. Tăng nồng độ tổng của chúng hầu như không ảnh hưởng gì đến thành phần hợp kim. Nồng độ NaOH tự do ảnh hưởng mạnh hơn nhiều : tăng nồng độ NaOH sẽ làm giảm hàm lượng Sn trong hợp kim.

Cũng giống như khi mạ thiếc, mạ đồng thanh chỉ tốt khi đun nóng dung dịch lên 60-65 °C. Tăng nhiệt độ còn làm tăng lượng Sn trong hợp kim. Tăng D_c làm giảm lượng Sn trong hợp kim và giảm cả hiệu suất dòng điện. Anot là đồng thanh. Khi mạ đồng thanh trắng có thể dùng anot đồng còn thiếc bổ sung thường xuyên dưới dạng natri stanat.

Pha chế dung dịch stanat-xyanua : Pha riêng các dung dịch đồng xyanua và natri stanat, sau đó hòa chung lại theo tỷ lệ cần thiết của dung dịch đã chọn.

Dung dịch feroxyanua không độc dùng để mạ hợp kim đồng thanh bảo vệ thép không bị thấm nito hoặc tác dụng của nước nóng. Thành phần dung dịch và chế độ mạ như sau :

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100-120 g/l
CuCl	30-40 g/l
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	180-200 g/l
K_2CO_3	20-25 g/l
NaOH	15-20 g/l
D_c	0,5-1,0 A/dm ²
Nhiệt độ	50-60 °C

Anot bằng đồng thanh chứa 10-15% Sn. Lớp mạ chứa 12-20% Sn.

Đồng thanh trắng có thể mạ từ dung dịch pyrophotphat không độc có thành phần và chế độ mạ như sau : tỷ lệ $\text{Cu}^{2+} : \text{Sn}^{2+} = 100 : 120$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 300-350 g/l; nhiệt độ 20-30 °C, $D_c = 0,5-1,0 \text{ A/dm}^2$, pH 7-8, anot : đồng thanh. Hàm lượng đồng tăng lên khi tăng nồng độ đồng trong dung dịch và tăng nhiệt độ dung dịch. Giảm pH đến 6,6 hoặc thấp hơn làm tăng hàm lượng đồng trong hợp kim lên. Khi mạ cần khuấy dung dịch.

Dung dịch không độc để mạ đồng thanh trang sức có màu vàng kim gồm các chất sau :

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30-50 g/l
SnSO_4	30-50 g/l
H_2SO_4	50-100 g/l
Phenol	5-10 g/l
Gelatin	1,5-3 g/l
Tioure	0,005 g/l

Chế độ điện phân : D_c và D_a bằng 0,5-1 A/dm²; hiệu suất dòng điện catot 100%; nhiệt độ dung dịch 18-30 °C. Anot bằng hợp kim 90% Cu và 10% Sn.

Pha chế dung dịch này như sau : Lấy 60% thể tích nước, cho H_2SO_4 vào rồi hòa tan SnSO_4 , để lắng, gạn bỏ kết tủa, khuấy và đổ dung dịch CuSO_4 vào. Lấy một ít nước đun đến 50-60 °C, thêm phenol vào và hòa tan rồi rót

vào dung dịch đồng - thiếc nói trên, khuấy đều. Gelatin ngâm trương, hòa tan vào nước 50-60 °C, cho vào dung dịch, khuấy kỹ. Tioure pha vào nước rồi cho vào dung dịch. Dung dịch pha chế xong có thể mạ ngay.

Thành phần hợp kim catot phụ thuộc nhiều vào mật độ dòng điện. Giảm D_c kết tủa giàu đồng lên và mang nhiều sắc thái của đồng. Tăng D_c hợp kim sẽ giàu thiếc hơn và màu sắc thiên về trắng xám của thiếc hơn. Vì vậy khung treo phải thiết kế sao cho D_c phân bố đồng đều trên toàn khung và các tiếp điểm phải chặt, tiếp diện tốt như nhau, có như vậy màu sắc của sản phẩm mới giống hệt nhau được.

Lớp mạ thu được từ dung dịch này có chất lượng khá tốt, bán bóng và dễ đánh bóng thêm, gắn chắc với nền thép. Nên phủ lớp sơn trong suốt lên lớp mạ đồng thanh để giữ được độ bóng lâu dài.

17.3. HỢP KIM Sn-Pb

Lớp mạ hợp kim Sn-Pb có nhiều ưu điểm hơn lớp mạ Sn : độ xốp nhỏ; độ bền hóa cao; không bị chuyển thành bột vô định hình khi nhiệt độ xuống thấp như Sn.

Hợp kim chứa 5% Sn dùng để bảo vệ thép làm việc trong nước biển và trong môi trường xâm thực khác, mặc dù nó là lớp mạ catot. Nhưng trong môi trường độ ẩm cao, nhiệt độ cao hợp kim này bảo vệ kém hơn lớp mạ Sn.

Hợp kim chứa 5-11% Sn được dùng để chống mài mòn; nó rất dẻo nên có thể mạ cho ốc vít hay các đầu cần ghép chặt; nó có thể giữ vai trò của chất bôi trơn trong các khuôn ép.

Hợp kim chứa 40-60% Sn rất dễ hàn dù đã qua bảo quản khá lâu, vì vậy nó được dùng nhiều trong kỹ thuật điện và vô tuyến điện. Tính dễ hàn còn ở chỗ nhiệt độ nóng chảy của hợp kim này rất thấp. Nền thép cần mạ lót đồng 1-3 μm trước khi mạ hợp kim này để mỗi hàn được sạch. Nền bằng đồng thau cần mạ lót kẽm trước khi mạ hợp kim này để tránh Zn khuếch tán từ nền vào hợp kim.

Các dung dịch mạ hợp kim Sn-Pb : Điện thế của chì và thiếc chì khác nhau có 14 mV, mà chúng phóng điện với độ phân cực không lớn, nên có thể cho chúng phóng điện đồng thời thành hợp kim ngay trong dung dịch muối đơn. Trong thực tế thường dùng dung dịch floborat. Thành phần kết tủa catot do tỷ số nồng độ thiếc và chì trong dung dịch quyết định. Thay đổi nồng độ các muối kim loại này có thể thu được hợp kim có mọi thành phần. Hiệu suất dòng điện trong các dung dịch này đều xấp xỉ 100%. Khả năng phân bố của chúng không lớn, vì vậy nên dùng dung dịch có nồng độ thấp, nhưng nồng độ axit boric phải cao và có thể dùng thêm chất hoạt động bề mặt. Axit floboric tự

do còn có tác dụng làm tăng độ dẫn điện và làm anot dễ tan. H_3BO_3 cần dư để chống thủy phân các muối và để giữ ổn định pH. Phụ gia hydroquinon để chống Sn^{2+} bị oxy hóa thành Sn^{4+} . Bảng 17.3 trình bày thành phần và chế độ mạ của các dung dịch ấy.

Bảng 17.3. Dung dịch floborat mạ hợp kim Sn-Pb

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ mạ	Dung dịch số				
	1	2	3	4	5
$Pb(BF_4)_2$ tính ra Pb	60-88	65-74	23-42	7-10	11-15
$Sn(BF_4)_2$ tính ra Sn	6-10	18-25	35-60	7-10	5,5-8,5
HBF_4 tự do	50-100	50-100	40-100	50-100	100-350
H_3BO_3 tự do	25-40	25-40	25-40	15-35	15-35
Gelatin	0,5-1,0	1-2	3-5	-	-
Hydroquinon	0,8-1,0	0,8-1,0	0,8-1,0	-	-
Sintanol DS 10	-	-	-	5-15	5-15
Chế phẩm POS 1	-	-	-	0,3-0,8	0,3-0,8
D_c , A/dm ²	1-2	1-2	1-2	2-4	3-4
Nhiệt độ, °C	18-30	18-30	18-30	15-25	15-25
Tốc độ mạ, µm/h	0,5-1,0	0,5-1,0	0,5-1,0	1-2	1,5-2,0
% Sn trong hợp kim	12	25	60	30, bóng	60, bóng
Anot	Chì	-	Sn60%-Pb	-	Sn60%-Pb

Dung dịch 1, 2, 3 có thể thay gelatin bằng 1-2 g/l pepton. Nền thép cần mạ lót đồng hay kẽm. Dung dịch 1 và 4 dùng mạ cho vật có hình dạng phức tạp hay mạ quay ($D_c = 1-3$ A/dm²; pH 1). Mật độ dòng điện anot $D_a = 1-2$ A/dm². Tất cả các dung dịch khi mạ phải cho catot chuyển động. Anot chì và thiếc phải có độ sạch cao, không được chứa Sb. Các anot chì và thiếc treo trên các cầu riêng và có biến trở để điều khiển dòng điện đi vào từng loại anot để được hợp kim có thành phần mong muốn. Có thể mạ lên các vật bằng thép, đồng và các kim loại khác.

Pha chế dung dịch: Cho một phần axit floboric vào chì cacbonat hay chì oxyt đã thấm ướt nước trước. Phần axit còn lại cho từ từ vào đồng cacbonat đã thấm ướt nước trước. Dung dịch đồng floborat thu được, đun nóng đến 55 °C, và cho các hạt nhỏ hay phơi thiếc vào. Khi tan hết dung dịch sẽ trong suốt. Đổ cả hai dung dịch vừa pha vào bể mạ, thêm gelatin (đã hòa tan trong nước nóng), thêm hydroquinon. Nếu hàm lượng chì trong kết tủa lớn hơn quy định phải kết tủa bớt nó trong dung dịch bằng H_2SO_4 , cứ 1 g chì cần 0,25 ml axit.

Ngoài các dung dịch floborat còn dùng dung dịch pyrophotphat, nó cho lớp mạ mịn, gắn bám tốt. Dung dịch có khả năng phân bố tương đối lớn,

không xâm thực, pha chế đơn giản. Thành phần dung dịch và chế độ mạ cho hợp kim có 60% Sn như sau :

Sn, tính ra kim loại	35-40 g/l
Pb, tính ra kim loại	20-25 g/l
$K_4P_2O_7$ tổng	570-600 g/l
Hydrazin	8-12 g/l
4,4'-Diamino-3,3'-dimetoxydiphenylmetan	1,0 g/l
Keo	1,5 g/l
D_c	2-4 A/dm ²
Nhiệt độ	phòng
pH	8,3-8,9.

17.4. HỢP KIM Sn-Ni

Hợp kim Sn-Ni chứa 35-40% Ni là lớp mạ catot so với thép, tuy vậy nó vẫn được dùng làm lớp mạ bảo vệ vì nó có độ bền hóa cao trong môi trường có độ ẩm cao hay có chứa hợp chất lưu huỳnh. Độ cứng tế vi của lớp mạ này 5-7 GPa; chịu va đập tốt hơn Ni nhiều; có thể làm việc trong không khí khô đến 300-350 °C; bền trong các dung dịch axit loãng HCl, H₂SO₄ và HNO₃, nhưng bị phá hủy khá nhanh trong axit HCl và H₂SO₄ đặc; không tác dụng với dầu mỡ.

Hợp kim Sn-Ni dễ đánh bóng, chịu nén tốt, nhưng không nên mạ cho các vật sẽ phải nong rộng hay vật chịu tải trọng xung, vì nó tương đối giòn. Nó có điện trở tiếp giáp cao nhưng không thay đổi trong quá trình vận hành.

Lớp mạ chứa 65% Sn có thể dùng để thay cho hệ mạ ba lớp Cu-Ni-Cr nhưng vẫn phải mạ lót đồng vì độ xốp của nó tương đương với Ni. Chiều dày lớp đồng lót 30 µm, chiều dày lớp Sn-Ni 15 µm, không cần mạ crom. Vật bằng đồng hay đồng thau có thể mạ trực tiếp hợp kim này với chiều dày 5-15 µm. Hợp kim có màu hồng nhạt đẹp mắt.

Hợp kim Sn-Ni có thể mạ thay cho Sn để vừa dễ hàn vừa có cơ tính bề mặt cao. Sn-Ni còn dùng làm lớp mạ lót trước khi mạ vàng trong nghề kim hoàn vì có ưu điểm không cho vàng khuếch tán vào nó. Hợp kim này dùng rất có hiệu quả để mạ cho các bộ phận tiếp xúc nhau mà không thể tháo rời khi mạ, các khuôn ép nhựa hoặc các mũ pin tròn.

Điện thế tiêu chuẩn của thiếc và của kền chỉ khác nhau có 0,1 V vì thế có thể dùng natri florua và amon florua đã có thể xích gần điện thế phóng điện của chúng lại bằng nhau trong dung dịch clorua. Các muối florua này có ảnh hưởng rất khác nhau đến chất lượng lớp mạ. Dung dịch có mặt natri florua cho mạ mờ, dẻo; còn khi có mặt amon florua cho lớp mạ bóng, giòn. Nếu có mặt

cả hai lại cho lớp mạ bóng và dẻo. Amon clorua làm giảm ứng suất. Độ axit ảnh hưởng nhiều đến chất lượng. pH 2-2,5 và nhiệt độ 50-70 °C cho lớp mạ bóng; còn khi pH 4,5 lớp mạ chỉ bóng trong khoảng nhiệt độ 45-50 °C.

Để kết tủa hợp kim có 65% Sn và 35% Ni nên dùng dung dịch floclorua có thành phần và chế độ mạ như sau :

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250-300 g/l
SnCl_2	40-50 g/l
NH_4Cl	100 g/l
NH_4F	60 g/l
D_c	1 A/dm ²
D_a	0,5-1,0 A/dm ²
Nhiệt độ	50-60 °C
pH	3,5-4,5
Hiệu suất dòng điện	96-98 %

Anot kền, hoặc dùng anot hợp kim chứa 30% Ni và 70% Sn, chế tạo bằng cách nấu luyện. Để pha chế dung dịch, hòa tan amon florua vào nước nóng, sau đó thêm các cấu tử còn lại vào, cuối cùng axit hóa dung dịch đến giá trị pH cần thiết.

17.5. HỢP KIM Zn-Cd

Hợp kim kẽm-cadimi có tính bảo vệ cao như lớp mạ cadimi nhưng giá thành lại rẻ hơn. Lớp mạ có 60% Cd có tính bảo vệ bằng lớp mạ Cd. Lớp mạ có trên 80% Cd có tính bảo vệ tốt hơn Cd. Lớp mạ có 85-90% Cd và 10-15% Zn có tính bảo vệ cao nhất.

Để mạ hợp kim có 5-10% Cd dùng dung dịch floborat sau :

$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$	180-200 g/l
$\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$	60-70 g/l
NH_4BF_4	50-60 g/l
HBF_4 tự do	30-50 g/l
Keo động vật	1 g/l
D_c	1,5-2,0 A/dm ²
Nhiệt độ	18-45 °C
pH	1

Anot là hợp kim chứa 90% Zn và 10% Cd.

Để mạ hợp kim chứa 85-90% Cd dùng dung dịch xyanua sau :

$\text{Cd}(\text{CN})_2$, tính ra Cd	48-50 g/l
$\text{Zn}(\text{CN})_2$, tính ra Zn	6-7 g/l
KCN	200 g/l

KOH	55-60 g/l
D_c	1 A/dm ²
Nhiệt độ	phòng
Anot là hợp kim có thành phần như lớp mạ.	

17.6. HỢP KIM Ni-Fe

Hợp kim Ni-Fe có các ứng dụng chính là thay lớp Ni trong hệ mạ trang sức ba lớp; đắp dày các đế khuôn ép chất dẻo trong mạ đúc điện; tạo lớp mạ có từ tính trong việc sản xuất băng từ.

Kết tủa hợp kim này có thể dùng dung dịch sunfat, clorua, sunfamat, floborat, ... Sắt và kền kết tủa đồng thời không có khó khăn gì lớn nên có thể mạ từ các dung dịch đơn, nhưng về công nghệ khi làm việc lâu dài Fe^{2+} có thể bị oxy hóa thành Fe^{3+} làm giảm hiệu suất dòng điện, giảm khả năng phân bố và lớp mạ dễ bị sần sùi. Khắc phục hiện tượng này bằng cách dùng phụ gia chống oxy hóa Fe^{2+} hoặc phụ gia khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} . Ngoài ra dung dịch cũng phải có các chất đệm, chất dẫn điện, chất bóng, chất thấm ướt, ... như dung dịch mạ kền.

Mạ Ni-Fe chứa 20-25% sắt có thể dùng các dung dịch sau :

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	60 g/l	250-280 g/l
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	2 g/l	20-40 g/l
H_3BO_3	25 g/l	40-50 g/l
NaCl	-	30-40 g/l
Axit xitric	-	25-30 g/l
Sacarin	0,8 g/l	1,8-3 g/l
Natri laurylsunfat	0,4 g/l	0,05-0,1 g/l
Chất bóng BK-1	-	0-1 ml/l
pH	1,8-2	3,3-3,5
D_c	4 A/dm ²	3-6 A/dm ²
Nhiệt độ	50-60 °C	55-60 °C

Khuấy sẽ tăng thành phần sắt trong lớp mạ. Anot bằng hợp kim có thành phần như lớp mạ hay anot kền cùng với anot sắt, tỷ lệ diện tích các anot Ni/Fe = 3/1 đến 10/1.

Để mạ đắp dày cỡ trên 300 μm hợp kim Ni-Fe, chứa 20-30% sắt, có độ bền 4000-5300 MPa có thể dùng dung dịch sau :

$Ni(BF_4)_2$, tính ra Ni	24-25 g/l
Kền sunfoxalixilat, tính ra Ni	24-25 g/l
$Fe(BF_4)_2$, tính ra Fe	8-10 g/l

H_3BO_3	7-10 g/l
Sacarin	0,6-0,7 g/l
Natri laurylsunfat	0,05-0,1 g/l
pH	2,0-3,0
D_c	10-15 A/dm ²
Nhiệt độ	40-50 °C

Khuấy sẽ tăng thành phần sắt trong hợp kim lên. Anot dùng hợp kim có cùng thành phần như lớp mạ.

Không nên khuấy bằng cách sục không khí nén cho các dung dịch có mặt Fe^{2+} , chỉ dùng khuấy cơ, di động catot, khuấy từ.

Chương 18

OXY HÓA NHÔM, MAGE, THÉP

VÀ HỢP KIM CỦA CHÚNG

18.1. OXY HÓA NHÔM VÀ HỢP KIM NHÔM

Nhôm và hợp kim nhôm luôn tự sinh ra lớp oxyt Al_2O_3 trên bề mặt, nhưng vì chiều dày quá mỏng (0,02-0,1 μm) lại không đồng đều, và phụ thuộc nhiều vào thành phần hợp kim nhôm, ... nên không đủ độ chịu mài mòn và độ bền ăn mòn cho nhiều bộ phận hay chi tiết máy bằng vật liệu này. Vì vậy phải oxy hóa nhân tạo để được lớp oxyt dày hơn. Để oxy hóa nhôm có thể tiến hành theo phương pháp hóa học hoặc phương pháp điện hóa. Oxy hóa hóa học cho lớp màng dày cỡ 3-5 μm . Oxy hóa điện hóa cho chiều dày lên đến 20-30 μm ; trường hợp đặc biệt có thể dày đến 300 μm .

Oxy hóa hóa học ít dùng hơn oxy hóa điện hóa vì tính bảo vệ của màng kém hơn: chỉ dùng cho trường hợp vật gia công có hình dạng quá phức tạp, khó oxy hóa điện hóa. Oxy hóa hóa học cho nhôm và hợp kim nhôm trong các dung dịch cromat. Quy trình oxy hóa này gồm các bước:

- Tẩy dầu mỡ trong dung dịch gồm Na_3PO_4 50 g/l, NaOH 5-10 g/l, Na_2SiO_3 10-30 g/l; Nhiệt độ 50-60 °C, thời gian 3-5 ph.

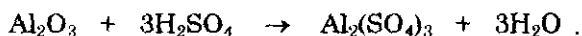
- Oxy hóa trong dung dịch gồm Na_2CrO_4 17 - 20 g/l, Na_2CO_3 57 - 60 g/l, Na_2SiO_3 1 - 1,5 g/l; Nhiệt độ 85 °C, thời gian 8-10 ph.

- Hoàn thiện màng Al_2O_3 bằng cách nhúng nó vào dung dịch CrO_3 2% trong 2-10 s để thụ động các lỗ xốp, trung hòa kiềm còn sót trong màng.

Oxy hóa điện hóa sẽ sinh ra màng Al_2O_3 như sau: dưới sức ép của hiệu số điện thế tại hai mặt của màng oxyt có sẵn trên bề mặt cực nhôm, các ion Al^{3+} sẽ di chuyển theo hướng từ cực nhôm qua màng ra dung dịch, còn ion O^{2-} sẽ di chuyển ngược lại từ dung dịch qua màng vào cực nhôm: chúng tương tác với nhau tạo thành Al_2O_3 tại mặt trong của màng:



Nếu dung dịch là H_2SO_4 chẳng hạn, thì song song với quá trình sinh ra này còn có quá trình hòa tan màng tại phía giáp với dung dịch:



Kết quả là màng gồm hai lớp, lớp sát với nhôm, mới được sinh ra, rất mỏng, nên kín, sít chặt, gọi là lớp barie và lớp ngoài giáp với dung dịch, khá dày, sinh ra và tiếp xúc với dung dịch đã lâu nên bị hòa tan thành các lỗ xốp hình phễu xuyên đến lớp barie. Trong một điều kiện nhất định, chiều dày lớp oxyt chỉ phát triển đến một giá trị giới hạn tối đa, sau đó có kéo dài thời gian anot hóa cũng không dày thêm được. Lúc đó tốc độ sinh màng và tốc độ hòa tan màng bằng nhau. Thể tích riêng của Al_2O_3 lớn hơn của Al, nên kích thước của vật gia công sẽ thay đổi sau khi anot hóa. Khi anot hóa sinh ra Al_2O_3 đồng thời oxy cũng thoát ra làm tổn thất một phần dòng điện.

Anot hóa nhôm bằng dòng điện một chiều thường được tiến hành trong dung dịch H_2SO_4 20% ở 15-30 °C, $D_a = 0,8-1,0 A/dm^2$. Điện thế bề 10-12 V, catot bằng chì, thời gian 20-40 ph. Đối với hợp kim nhôm thời gian anot hóa cần D_a lớn và thời gian lâu hơn. Hợp kim biến dạng anot hóa dễ hơn và màng tốt hơn hợp kim đúc. Hợp kim đúc áp lực dễ hơn và màng tốt hơn hợp kim đúc khuôn cát. Để nâng cao chất lượng màng thường dùng phụ gia cho vào dung dịch, Ví dụ, phụ gia axit oxalic 30 g/l cho lớp màng tốt trên hợp kim Al-Mg Hoặc ủ hợp kim trước khi oxy hóa, ví dụ, hợp kim Al-Si đã qua ủ nhiệt để thu được màng có chất lượng tốt. Thành phần dung dịch và chế độ oxy hóa có ảnh hưởng đến chất lượng màng oxyt (bảng 18.1).

Bảng 18.1. Ảnh hưởng của dung dịch và chế độ anot hóa đến tính chất lớp oxyt

Thay đổi điều kiện anot hóa	Tính chất lớp nhôm oxyt				
	chiều dày tối đa	độ cứng	độ găn, tính hấp phụ	độ bền ăn mòn	độ xốp
Tăng nhiệt độ	↓	↓	↑	↗	↑
Tăng mật độ dòng điện	↑	↑	↓	↘	↓
Giảm thời gian oxy hóa	↗	↑	↓	↓	↑
Giảm nồng độ axit	↑	↑	↓	↗	↓
Dùng dòng đổi chiều	↓	↓	↑	↓	↑

Tăng nhiệt độ làm tăng tốc độ hòa tan màng, nên chiều dày màng tăng chậm và màng sẽ mỏng; độ xốp tăng và tính bảo vệ giảm. Nhiệt độ thấp hơn 15 °C tốc độ phát triển màng cũng chậm và màng trở nên cứng, giòn. Để nhiệt độ đồng đều trong toàn bộ dung dịch cần phải khuấy bằng khí nén. Bể phải có áo nước hay ống xoắn làm nguội dung dịch.

Tăng mật độ dòng điện sẽ làm tăng tốc độ hình thành màng oxyt. Lúc đầu màng tăng trưởng theo mật độ dòng điện; nhưng khi vượt quá giá trị D_a ngưỡng nào đó thì nhiệt độ trong lỗ xốp tăng rất nhanh do nhiệt Jun tỏa ra, làm tăng tốc độ hòa tan màng và tăng độ xốp. Để hạn chế hiện tượng này mật độ dòng điện thể tích không được vượt quá 0,3 A/lít dung dịch. Đối với hợp kim dễ tan vào dung dịch nên anot hóa với mật độ dòng điện lớn.

Khi chế độ anot hóa không thay đổi thì tốc độ tạo màng lúc đầu cũng không thay đổi, nhưng sau đó tỷ số giữa tốc độ tạo màng và tốc độ hòa tan màng cứ giảm dần. Oxy hóa lâu quá màng sẽ rất tối, vỡ.

Tăng nồng độ axit sunfuric, một mặt làm tăng độ dẫn điện dung dịch, giảm nhiệt Jun trong lỗ xốp; mặt khác lại làm tăng tốc độ hòa tan màng.

Khi dung dịch làm việc đã lâu sẽ tích tụ nhiều ion nhôm, mangan, sắt, đồng (do nền tan ra). Các tạp chất này ảnh hưởng có hại đến chất lượng màng oxyt: tối, lấm chấm đen. Nồng độ tạp chất cho phép tối đa: nhôm 25 g/l, mangan 5 g/l, sắt 2 g/l, đồng 2 g/l.

Màng oxyt dày, độ cứng cao sẽ nâng cao tuổi thọ cho chi tiết máy bằng nhôm và hợp kim nhôm làm việc trong điều kiện ma sát. Để có chiều dày màng cỡ 300 μm có thể dùng dung dịch H_2SO_4 20%, nhiệt độ 1-3 °C, $D_a = 2,5 \text{ A/dm}^2$. Điện thế lúc đầu 23 V sau tăng dần lên đến 80 V, thậm chí 120 V. Thời gian 3-4h tùy theo thành phần hợp kim. Nhôm sạch và hợp kim Al-Mg dễ thu được màng dày và cứng nhất.

Oxy hóa nhôm và hợp kim nhôm có thể tiến hành bằng *dòng xoay chiều*. Tại nửa chu kỳ catot trên vật gia công có hydro thoát ra. Tại nửa chu kỳ anot màng oxyt được sinh ra. Anot hóa cho đura (Al-Cu) bằng dòng xoay chiều dần dần đồng tích tụ trong dung dịch sẽ phóng điện tại nửa chu kỳ catot làm cho màng có các vạch đen.

Sau khi oxy hóa có thể *nhuộm nhôm* thành nhiều màu khác nhau. Có hai cách nhuộm màu nhôm:

- Dùng chất màu hữu cơ truyền thống pha thành dung dịch nhuộm màu; bề mặt nhôm vừa oxy hóa xong được nhuộm trong dung dịch màu nói trên. Nhuộm xong phải luộc trong nước sôi để bịt kín các lỗ xốp đã hấp phụ màu, tăng độ bền màu cho sản phẩm.

- Kết tủa một kim loại nào đó vào các lỗ xốp của màng oxyt bằng dòng điện: kim loại thường dùng là kẽm, coban hay thiếc. Màu của màng là

kết quả của các tương tác trong quá trình *nhuộm màu điện hóa* này mà có, và thay đổi thành một phổ màu khá rộng tùy thuộc vào điều kiện và thời gian điện phân. Ví dụ, nhuộm màu điện hóa bằng Sn^{2+} trong dung dịch H_2SO_4 20 g/l + SnSO_4 10 g/l + phụ gia và dùng dòng xoay chiều sẽ cho dải màu rất rộng từ vàng nhạt sang nâu đến đen tùy theo mật độ dòng điện và thời gian điện phân.

Bề mặt sản phẩm nhôm sau khi oxy hóa không chỉ phụ thuộc vào điều kiện tiến hành oxy hóa mà còn vào thành phần hợp kim nhôm nữa. Trong khi rất nhiều loại hợp kim nhôm có thể oxy hóa để bảo vệ chống ăn mòn, thì chỉ một số ít hợp kim có thể nhuộm màu được và số hợp kim cho bề mặt sáng bóng lại còn ít hơn. Vì vậy chọn quy trình oxy hóa và nhuộm màu đúng vẫn chưa đủ mà còn phải phù hợp với từng loại nhôm và hợp kim nhôm nữa.

18.2. OXY HÓA MAGE VÀ HỢP KIM MAGE

Hợp kim mage rất nhẹ, nhẹ hơn hợp kim nhôm 25-30%, được dùng nhiều trong công nghệ hàng không. Nhưng mage và hợp kim của nó dễ bị ăn mòn. Màng oxyt tự nhiên quá mỏng, không đủ kín nên không bảo vệ được chúng khỏi ăn mòn. Oxy hóa sẽ nâng cao được tính bảo vệ cho chúng, tuy nhiên vẫn không thể sử dụng chúng trong các môi trường xâm thực mạnh được. Lớp oxy hóa trên mage và hợp kim mage có thể thu được bằng phương pháp hóa học hay điện hóa.

Khi oxy hóa hóa học, mage bị hòa tan mạnh, làm thay đổi kích thước của vật sau khi oxy hóa. Khi oxy hóa trên anốt sẽ cho màng cứng và chịu va đập. Tùy theo cách thức chế tạo ra sản phẩm mà chọn dung dịch oxy hóa hóa học (bảng 18.2) cho phù hợp.

Bảng 18.2. Dung dịch oxy hóa hóa học mage và hợp kim mage

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ oxy hóa.	Dung dịch số			
	1	2	3	4
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	40-50	20-25	150-160	30-50
HNO_3	75-90	30-35	-	-
NH_4Cl	0,8-1,2	1-1,5	-	-
CrO_3	-	-	1-3	-
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-	-	2-4	-
CH_3COOH 60%, ml/l	-	-	10-20	5-8
Phèn nhôm	-	-	-	8-12
Nhiệt độ, °C	70-80	70-80	60-80	-
Thời gian, ph	1-2	1-2	1-2	-

Dung dịch 1 dùng để oxy hóa cho hợp kim đúc. Dung dịch 2 dùng cho hợp kim mage biến dạng. Dung dịch 3 dùng để oxy hóa cho các chi tiết có kích thước chính xác, dung dịch này không ăn mòn mage. Dung dịch 4 để gia công cho chi tiết chính xác.

Tùy theo thành phần hợp kim mà màng oxyt sẽ có màu khác nhau : từ vàng kim đến xám hoặc đen. Sau khi oxy hóa, rửa cẩn thận rồi xử lý trong dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 8-10% ở nhiệt độ 95-100 °C, thời gian 25-30 ph, rửa và sấy ở nhiệt độ không quá 60-80 °C.

Oxy hóa điện hóa có thể dùng dung dịch axit hay kiềm (bảng 18.3). Oxy hóa điện hóa trong các dung dịch kiềm sẽ được màng là mage hydroxyt.

Bảng 18.3. *Dung dịch anot hóa mage và hợp kim mage*

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ anot hóa	Dung dịch số			
	1	2	3	4
NaOH	140-160	50	-	-
Na_3PO_4	-	3	-	-
Phenol	3-5	-	-	-
$Na_2O.SiO_2$	21-25	-	-	-
HBF	-	-	60-80	-
H_3PO_4	-	-	300-400	300-400
KF	-	-	100-120	-
D_a , A/dm ²	0,5-1,0	1,5	5	5
Nhiệt độ, °C	60-70	70	70-80	15-30
Thời gian, ph	30	40	30-40	20-40
Điện thế, V	-	-	70-90	120-150

Dung dịch 1 cho màng dày 7-15 µm có màu từ lục đến xám. Dung dịch 2 cho màng màu xám. Khi oxy hóa trong các dung dịch axit (dung dịch 3, 4, 5) sẽ được màng gồm các hợp chất mage khó tan. Trong các dung dịch này có thể dùng dòng điện một chiều hay dòng xoay chiều. Trong dung dịch 3 cho màng cứng, dày đến 30-50 µm; trong dung dịch 4 cho màng dày đến 5 µm. Sau khi oxy hóa, rửa kỹ, sấy khô rồi phủ sơn lên.

8.3. OXY HÓA THÉP VÀ GANG

Oxy hóa gang, thép để chống ăn mòn và để bề mặt có màu đẹp hơn. Tới thành phần dung dịch và chế độ gia công có thể thu được lớp phủ có cao.. chịu va đập tốt, cách điện tốt. Màng oxyt có thể tạo ra bằng các

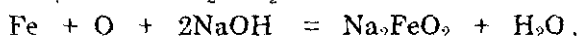
phương pháp : gia công hóa học trong dung dịch kiềm hay axit; gia công điện hóa trên anot trong dung dịch kiềm hay axit cromic; gia công nhiệt ở nhiệt độ tương đối cao (400-800 °C).

Phương pháp hóa học được dùng phổ biến nhất. Nó cho màng màu đen, dày đến 1,5 μm dùng để trang sức-bảo vệ cho vật làm việc ở môi trường ăn mòn nhẹ. Tăng thêm tính bảo vệ cho màng bằng cách tẩm dầu hay sơn. Oxyt hóa hóa học có thể tiến hành trong dung dịch kiềm có thêm chất oxy hóa hay trong dung dịch axit photphoric. Màng oxyt chế tạo từ dung dịch axit photphoric thực chất là màng sắt oxyt-photphat. Màng này có độ bền cơ và bền ăn mòn cao hơn màng thu từ dung dịch kiềm và làm nền cho sơn rất tốt.

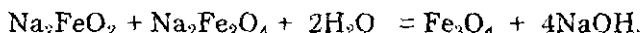
Oxy hóa điện hóa tiến hành trên anot trong dung dịch kiềm. Lớp phủ có tính chống ăn mòn tốt hơn lớp phủ hóa học. Nhưng phương pháp này cần thiết bị phức tạp hơn, tốn nhiều công sức hơn nên không phổ dụng bằng phương pháp hóa học.

18.3.1. Oxy hóa hóa học cho gang, thép

Trong dung dịch kiềm khá đặc, có mặt chất oxy hóa và ở nhiệt độ cao sắt sẽ hòa tan và tạo thành Na_2FeO_2 :



Do nồng độ chất oxy hóa cao nên Fe^{2+} bị oxy hóa thành Fe^{3+} và Na_2FeO_2 chuyển thành $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$. Hai muối này tác dụng với nhau tạo thành sắt oxyt Fe_3O_4 :



Oxyt sinh ra phủ kín toàn bộ bề mặt. Tăng nồng độ chất oxy hóa sẽ cho màng mỏng nhưng kín. Tăng nồng độ kiềm cho màng dày hơn nhưng xốp. Khuấy dung dịch hay nhiệt độ thấp cho màng dày và tối xốp; đôi khi sinh ra sắt (III) hydroxyt thành các vệt đỏ nâu trên mặt; màng oxyt trên thép cacbon không chỉ có Fe_3O_4 mà còn có cả oxyt của các nguyên tố hợp kim nữa. Muốn có lớp màng dày (2-3 μm), không có các vệt màu nổi trên phải oxyt hóa liên tiếp trong hai dung dịch : dung dịch 1 có nồng độ kiềm thấp hơn bình thường, cho màng thụ động mỏng, làm cho kim loại hòa tan chậm đi; dung dịch 2 nồng độ kiềm đặc hơn, tiếp tục phát triển màng oxyt mà không sinh ra sắt hydroxyt.

Nitrat, nitrit và clorat được dùng làm chất oxy hóa. Nitrat cho màng màu đen, mờ, tính bảo vệ tốt. Nitrit cho màng màu đen, bóng có ánh xanh, tính bảo vệ kém hơn. Clorat cho màng màu đen nhánh.

Dung dịch kiềm van năng để oxy hóa thép, gang như sau :

NaOH	500-550 g/l
NaNO ₃	50-100 g/l
NaNO ₂	200-250 g/l

Chế độ oxy hóa thay đổi theo mức thép như sau :

Thép cacbon trung bình	135-145 °C trong 30-50 ph
Thép cacbon thấp	145-155 °C trong 40-60 ph
Thép hợp kim thấp và trung bình	145-155 °C trong 60-90 ph.

Tại các nhiệt độ trên dung dịch sẽ sôi, nước bay hơi, dung dịch đặc dần nên nhiệt độ sôi cũng tăng dần. Vậy căn cứ vào nhiệt độ sôi mà điều chỉnh nồng độ dung dịch : nhiệt độ sôi tăng phải thêm nước; nhiệt độ sôi giảm phải thêm NaOH.

Màu lớp màng chỉ đen thẫm khi dung dịch đã tích tụ một ít muối sắt. Vì vậy dung dịch pha chế xong phải treo các tấm thép vào bể và xử lý trong vài giờ. Nếu màng vẫn có màu đen-lục phải thêm chất oxy hóa.

Khi oxy hóa trong bể tĩnh phải treo vật gia công sao cho các khe, lỗ, rãnh,... không còn đọng khí để màng được đồng đều. Cứ nửa giờ một lần phải lấy vật gia công ra khỏi dung dịch và rửa trong nước lạnh rồi lại tiếp tục. Bể làm việc một thời gian sẽ có nhiều cặn sắt hydroxyt, cần phải định kỳ loại bỏ.

Sau khi oxy hóa, rửa sạch kiểm, phải tiến hành rửa trong dầu hay trong nước xà phòng trong 2 ph ở 90 °C rồi sấy khô và tắm dầu nóng 100 - 110 °C hoặc lau bằng khăn tắm dầu.

Pha chế dung dịch : NaOH đặt trong giỏ sắt, treo vào bể làm việc đã chứa sẵn nước, lắc hay khuấy cho tan hết. Thêm chất oxy hóa vào dung dịch, khuấy đến tan hết.

18.3.2. Oxy hóa điện hóa cho thép

Lớp phủ oxy hóa điện hóa chống ăn mòn tốt hơn lớp oxy hóa hóa học, vì màng dày hơn và ít xốp hơn. Trước khi oxy hóa phải tẩy dầu mỡ, hoạt hóa và gia công anot trong dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 5% ở 45-55 °C trong 10-15 ph với $D_a = 3-5 A/dm^2$. Oxy hóa trong dung dịch kiềm hay axit sau :

Dung dịch kiềm :

NaOH	350-600 g/l
D_a	3-5 A/dm ²
Nhiệt độ	65-80 °C
Thời gian	10-30 ph

Dung dịch axit :

CrO_3	150-250 g/l
HF	1-2 g/l
D_a	5-10 A/dm ²
Nhiệt độ	40-50 °C
Thời gian	10-15 ph.

18.3.3. Lớp phủ oxyt-phosphat cho thép

Màng oxyt-phosphat chống ăn mòn, gắn bám, bền cơ tốt hơn màng oxyt bình thường nhiều.

Bảng 18.4. *Dung dịch tạo lớp oxyt - photphat cho thép*

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ làm việc	Dung dịch số			
	1	2	3	4
Ca(NO ₃) ₂	10-20	-	15-330	-
Ba(NO ₃) ₂	-	80-100	-	80-100
MnO ₂	-	11,8-12,2	0,5-1,0	10-15
H ₃ PO ₄	1-3	0,5-2,5	0,5-1,0	4-5
Nhiệt độ, °C	94-98	94-98	98-100	98-100

Dung dịch có axit photphoric và chất oxy hóa : MnO₂ , Ca(NO₃)₂ hay Ba(NO₃)₂. Axit photphoric tác dụng với kim loại thành muối photphat là hợp phần của màng. Đôi khi còn cho thêm chất ức chế vào dung dịch để khắc phục hiện tượng tạo thành các vết trắng trên mặt vật gia công của các muối không tan. Thành phần dung dịch tạo màng oxyt-phosphat thông dụng nhất được trình bày trong bảng 18.4.

Thép cacbon và thép hợp kim có thể gia công trong tất cả các dung dịch kê ở bảng 18.4. Gang gia công dung dịch 2. Thép tôi gia công trong dung dịch 4. Thời gian gia công 40-60 ph. Giảm nồng độ axit photphoric và giảm nhiệt độ sẽ làm cho màng thô, bảo vệ kém.

Quá trình hình thành màng oxyt-phosphat luôn kèm theo quá trình thoát hydro. Vì vậy khi ngừng thoát khí chứng tỏ quá trình tạo màng đã hoàn thành. Quy trình gia công như sau : tẩy dầu mỡ, rửa, tẩy axit hay phun cát, rửa trong H₃PO₄ 8-10 g/l ở nhiệt độ phòng và lập tức đưa oxy hóa ngay, oxy hóa, rửa lạnh, rửa nóng, luộc trong nước xà phòng sôi 2-3 ph, sấy, thấm dầu, lau hết dầu thừa.

Pha chế dung dịch : Ca(NO₃)₂ hòa tan trong nước lạnh, còn Ba(NO₃)₂ trong nước nóng và khuấy mạnh. MnO₂ cho vào túi vải đặt xuống đáy bể. Kiểm tra dung dịch chủ yếu là xác định hàm lượng axit tự do và nitrat.

Xác định hàm lượng axit tự do : lấy 10 ml dung dịch oxy hóa, thêm vài giọt metyl da cam, chuẩn bằng NaOH 0,1 N cho đến khi chuyển thành màu vàng. Số mililit dung dịch NaOH đã dùng trong khi chuẩn độ được gọi là *độ axit* hay là *số điểm* của dung dịch oxyt-phosphat. Độ axit của dung dịch oxyt hóa dao động trong giới hạn 2-10 điểm. Độ axit thấp nhất trước khi đưa vật gia công vào bể phải là 3,5-4 điểm. Nồng độ nitrat kiểm tra định kỳ (tùy theo mức độ khai thác) và điều chỉnh theo kết quả phân tích.

Chương 19

PHOTPHAT HÓA

19.1. TÍNH CHẤT VÀ ỨNG DỤNG

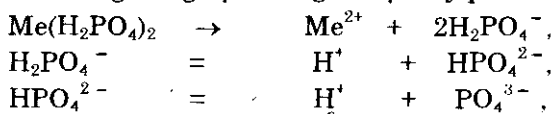
Lớp phủ photphat có màu xám sẫm ánh lục, có cấu tạo tinh thể, cách điện, ít hoặc không xốp, giòn. Màng photphat thường dùng làm lớp lót để sơn lên các sản phẩm kim loại tương đối lớn. Kim loại nền chủ yếu là thép, rồi mới đến kẽm và nhôm. Ưu điểm nhất của lớp photphat là tăng tính chống ăn mòn và gắn bám sơn tốt. Ngoài ra còn có những ứng dụng đặc biệt như trong công nghệ kéo dây dùng lớp photphat để tăng độ trơn, chống tắc nghẽn; khi đó lớp photphat phải dày và phải được tẩm dầu hay mỡ bảo vệ.

Lớp photphat hỗn hợp sắt-kẽm tương đối mỏng trên nền sắt được xem như là tiêu chuẩn bắt buộc cần phải có trước khi sơn thùng xe ô tô, máy giặt, tủ lạnh, ...

Quy trình photphat hóa cổ điển là nhúng từ 10 ph đến vài giờ vào dung dịch ở nhiệt độ cao (60-90 °C). Dung dịch photphat hóa hiện đại có chứa các phụ gia làm tăng tốc độ quá trình, hạ thấp nhiệt độ xuống 35 °C và vận hành bằng cách phun hoặc phun-nhúng liên hợp.

Dung dịch photphat hóa hiện đại thường có thành phần phức tạp, nhưng bao giờ cũng phải có ba thành phần chính là axit photphoric tự do; muối kim loại dihydrophotphat; và chất tăng tốc. pH thường dùng trong phạm vi 1,8 đến 3,2; pH thấp thích dụng với phương pháp nhúng, pH cao thường dùng cho phương pháp phun. Photphat hóa hóa học được dùng nhiều hơn, nhưng photphat hóa catot và nhất là photphat hóa anot ngày càng được chú ý hơn do thời gian công nghệ ngắn hơn và có thể điều khiển được quá trình tạo màng.

Phản ứng xảy ra trong quá trình photphat hóa rất phức tạp. Lấy quá trình photphat hóa hóa học làm ví dụ : dung dịch là các muối dihydrophotphat kim loại, hòa tan trong dung dịch nóng và bị thủy phân như sau :



trong đó Me là Fe, Zn, Mn.

Thép hay gang nhúng vào dung dịch photphat hóa sẽ hình thành các vùng anot và catot xen kẽ nhau. Tại vùng anot sắt bị xâm thực tan vào dung dịch $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$, còn tại vùng catot hydro thoát ra $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow 2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$. Kết quả là lớp dung dịch sát vật gia công giàu ion Fe^{2+} cũng như ion HPO_4^{2-} và PO_4^{3-} lên, chúng kết hợp với nhau thành các hợp chất không tan FeHPO_4 và $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, kết tinh thành màng photphat. Trong màng không chỉ có muối sắt mà còn có cả muối mangan hay kẽm nữa. Thành phần kim loại nền, cách gia công bề mặt trước khi photphat hóa, thành phần dung dịch và chế độ photphat hóa đều ảnh hưởng thành phần và tính chất màng.

Trường hợp dùng dung dịch photphat kẽm cho nền thép thì màng gồm chủ yếu là $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}$ và $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{P}$. Trong sản xuất đã dùng tỷ số $\text{P} : \text{P} + \text{H}$ (được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X) như là một tiêu chuẩn kiểm tra chất lượng. Chất lượng lớp photphat trên thép còn được xác định theo phương pháp cổ điển bằng trọng lượng của màng trên một đơn vị diện tích. Lớp phủ nặng ($< 7,5 \text{ g/m}^2$), có tấm dầu hay mỡ, được dùng cho trường hợp cần bảo vệ thật tốt. Lớp phủ có trọng lượng trung bình ($< 4,3 \text{ g/m}^2$) phải sơn hoặc tấm dầu, dùng cho trường hợp bảo vệ bình thường. Lớp phủ nhẹ ($< 1,1\text{-}4,3 \text{ g/m}^2$) thường được dùng làm nền để sơn chống lên trong các công nghệ gia công thông thường.

19.2. PHOTPHAT HÓA KIM LOẠI ĐEN

Photphat hóa kim loại đen có thể tiến hành bằng phương pháp hóa học hay điện hóa. Photphat hóa học kim loại đen gồm các loại: photphat hóa thường, photphat hóa nhanh và photphat hóa nguội.

19.2.1. Photphat hóa thường

Để thu được màng photphat phải dùng muối dihydrophotphat của các kim loại: Mn, Fe, Zn, Cd. Ở Nga hay dùng chế phẩm Majef, chính là hỗn hợp các muối dihydrophotphat của sắt và mangan: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MnHPO_4 và có thành phần hóa học: Fe 2,4-2,5%, Mn 14%, photphat 45-52% (tính ra P_2O_5), SO_4^{2-} 1,0%, CaO vết, Cl^- vết và H_2O 1-2%.

Quá trình photphat hóa hiệu quả nhất trong dung dịch chứa 30-33 g/l chế phẩm Majef ở nhiệt độ 96-98 °C. Tại các nhiệt độ thấp hơn sẽ sinh ra cấu trúc tinh thể, còn ở nhiệt độ cao hơn sẽ sinh nhiều cặn trong dung dịch. Thời gian photphat hóa được xác định bằng thời điểm ngừng thoát khí hydro, tuy nhiên nên kéo dài thêm 5-10 ph. nữa. Độ axit tổng A_t và độ axit tự do A_{td} của dung dịch thường được thể hiện bằng điểm. Số điểm là số mililit dung dịch NaOH 0,1N đã dùng để chuẩn 10 ml dung dịch photphat hóa. Độ axit chung

của dung dịch cần phải nằm trong giới hạn 28-30 điểm, còn độ axit tự do là 3-4 điểm. Tỷ số tối ưu $A_t / A_{td} = 7/1$ đến $8/1$. Tăng độ axit tự do sẽ kéo dài thời gian photphat hóa và làm giảm tính chất bảo vệ của màng. Giảm độ axit tự do sẽ làm cho màng mỏng và tính bảo vệ kém đi.

Màng tạo thành từ dung dịch muối Majef có độ gắn bám cao, đạt chiều dày từ 7 đến 50 μm và xốp. Lớp phủ có điện trở cao và chịu nóng tốt.

Để màng có tính thể nhỏ, tính bảo vệ cao nên dùng dung dịch có nồng độ Majef đặc (100-200 g/l), và tiến hành ở nhiệt độ thấp (80-85 °C).

Đối với thép hợp kim cao nên dùng dung dịch có 30-32 g/l muối Majef, 10-12 g/l BaCl_2 ; nhiệt độ 98-100 °C; thời gian 40-60 ph.

Photphat hóa trong dung dịch Majef có nhược điểm: thời gian lâu; nhiệt độ cao; khoảng nhiệt độ làm việc hẹp; khí hydro thoát ra mạnh, làm nền thấm nhiều hydro, cơ tính giảm. Nếu giảm được sự thấm hydro sẽ rút ngắn được thời gian photphat hóa.

19.2.2. Photphat hóa nhanh

Photphat hóa nhanh được dùng khá rộng rãi trong công nghiệp vì không có những nhược điểm kể trên. Thành phần dung dịch và chế độ photphat hóa nhanh như sau:

Majef	30-40 g/l	30-40 g/l
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50-65 g/l	50-70 g/l
NaF	2-5 g/l	-
NaNO_3	-	4-5 g/l
H_3PO_4	-	0,1-1,0 g/l
Nhiệt độ	45-65 °C	92-96 °C
Thời gian	8-15 ph	8-10 ph

Trong dung dịch photphat hóa nhanh để tăng tốc quá trình, giảm thoát hydro và dễ oxy hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} phải cho vào dung dịch chất oxy hóa $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NaF, ...

Từ dung dịch photphat hóa nhanh cho màng tương đối mỏng và độ bền ăn mòn thấp. Sau khi photphat hóa xong phải xử lý trong kali bicromat rồi sấy khô. Màng dùng làm nền để sơn rất tốt. Để photphat hóa nhanh còn dùng dung dịch muối kẽm dihydrophotphat có thêm muối nitrat để oxy hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} . Thành phần màng gồm $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Tăng axit tự do màng sẽ tới xốp. Tăng nhiệt độ từ 70 °C lên 98 °C chiều dày màng tăng 1,4 lần. Thành phần dung dịch và chế độ làm việc của các dung dịch kẽm photphat như sau:

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	8-12 g/l	28-36 g/l
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10-20 g/l	42-58 g/l

Ba(NO ₃) ₂	30-40 g/l	-
H ₃ PO ₄	-	9,5-15 g/l
Nhiệt độ	75-85 °C	85-95 °C
Thời gian	3-10 ph	10-25 ph.

Màng thu được từ các dung dịch này có độ chống ăn mòn thấp, chủ yếu dùng làm nền để sơn.

Photphat hóa nhanh còn có thể tiến hành bằng cách phun dung dịch lên bề mặt kim loại đã được chuẩn bị sẵn. Khi đó nên dùng dung dịch có thành phần sau : Majef 30-60 g/l ; Zn(NO₃)₂.6H₂O 50-70 g/l ; NaNO₂ 2-4 g/l; pH 2,6-3,2 ; nhiệt độ phòng.

Để có cấu trúc màng tốt thường dùng dung dịch oxalat sau :

Zn(H ₂ PO ₄) ₂	30-35 g/l	45-55 g/l
NaNO ₂	50-55 g/l	-
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	-	45-55 g/l
H ₃ PO ₄	14-15 g/l	11-17 g/l
ZnC ₂ O ₄	đến bão hòa	đến bão hòa
Nhiệt độ	92-98 °C	55-65 °C
Thời gian	15-30 ph	3-10 ph

Dùng các dung dịch này không cần tẩy gỉ bề mặt và màng có tính thể nhỏ mịn.

Hiện nay nhiều chế phẩm tổng hợp dùng để photphat hóa được các hãng sản xuất, khi cung cấp có kèm theo chỉ dẫn cách dùng.

19.2.3. Photphat hóa nguội

Cách này không phải đun nóng dung dịch, nhưng màng thu được tương đối mỏng nên chỉ dùng làm nền cho sơn. Photphat hóa nguội có thể dùng muối Majef hay muối kẽm dihydrophotphat (bảng 19.1). NaF và NaNO₂ là chất hoạt hóa quá trình.

Photphat hóa nguội ít được dùng vì dung dịch dễ bị thủy phân, độ axit tự do lớn, màng xốp, tính bảo vệ thấp. Khi tăng nhiệt độ dung dịch sẽ được màng có tính thể nhỏ mịn. Để thu được màng có tính thể nhỏ mịn trên nền thép cacbon, thép hợp kim thấp và trung bình đã qua mài, đánh bóng, phun cát cũng như trên các lớp mạ kẽm và cadimi có thể dùng dung dịch vụn năng sau đây :

Zn(H ₂ PO ₄) ₂	10-15 g/l
NH ₄ H ₂ PO ₄	10-15 g/l
Mg(NO ₃) ₂	50-100 g/l
Fe(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	1,7-2,0 g/l
H ₂ C ₂ O ₄	1,7-2,0 g/l

Chất hoạt động bề mặt	3-5 g/l
Nhiệt độ	75-80 °C
Thời gian	3-10 ph.

Dung dịch này cho màng có tính bảo vệ cao.

Bảng 19.1. Dung dịch photphat hóa nguội

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ làm việc	Dung dịch số			
	1	2	3	4
Chế phẩm Majef	25-30	-	-	-
Zn(H ₂ PO ₄) ₂	-	60-70	100	-
ZnO	-	-	-	18-21
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	35-40	80-100	-	-
NaF	5-10	-	6	-
H ₃ PO ₄	-	-	-	80-85
NaNO ₂	-	0,3-1,0	2	1-2
Thời gian, ph	40	15-25	30-40	15-20

19.2.4. Photphat hóa đen

Photphat hóa đen rất thích hợp để chế tạo các dụng cụ quang học. Quy trình chế tạo phải qua hai dung dịch photphat hóa : dung dịch đầu tạo ra lớp phủ màu đen; dung dịch sau có tác dụng lấp kín các lỗ xốp và tạo ra màng photphat thứ hai. Màng có màu đen rất đẹp, chống ăn mòn tốt hơn các màng photphat khác.

Photphat hóa sơ bộ trong dung dịch đầu tiến hành một trong các dung dịch sau :

Fe ₂ (PO ₄) ₃	23 g/l	-
Phôi thép	-	5 g/l
ZnO	8 g/l	8 g/l
H ₃ PO ₄	32 g/l	50 g/l
Na ₂ CO ₃	1 g/l	1 g/l
Nhiệt độ	90-95 °C	90-95 °C
Thời gian	5-10 ph	5-10 ph

Photphat hóa tiếp trong dung dịch thứ hai có thành phần sau :

Zn(NO ₃) ₂	150 g/l
Chế phẩm Majef	30 g/l
Na ₂ CO ₃	3 g/l
Nhiệt độ	50-60 °C
Thời gian	10-15 ph

19.2.5. Photphat hóa điện hóa

Phương pháp này cho năng suất cao. Màng dùng làm nền cho sơn. Nhược điểm của phương pháp này là khả năng phân bố thấp nên chiều dày màng không đều trên các vật có hình dạng phức tạp. Photphat hóa điện hóa có thể dùng dòng một chiều hay dòng xoay chiều. Các dung dịch được dùng trong công nghiệp được trình bày trong bảng 19.2.

Dung dịch 1 và 2 dùng dòng một chiều. Vật gia công mắc vào thanh cactot. Anốt cho dung dịch 1 bằng kẽm tấm, cho dung dịch 2 bằng thép tấm. Dung dịch 2 dùng để gia công cho thép bền ăn mòn. Dung dịch 3 dùng dòng điện ba pha, điện thế 15-20 V. Vật gia công treo cả trên ba thanh cực nhưng không được chạm vào nhau và chạm vào thành bể.

Bảng 19.2. *Dung dịch photphat hóa điện hóa*

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ làm việc	Dung dịch số		
	1	2	3
Chế phẩm Majef	60-80	-	-
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	50-100	-	-
ZnO	3-10	25-28	9
NaF	2-10	-	-
H_3PO_4	-	48-50	22
Na_3PCO_4	-	-	25
HNO_3	-	26-28	-
D_c , A/dm ²	0,3-0,5	2-3	2-3
Nhiệt độ, °C	15-30	65-75	65-75
Thời gian, ph	10-15	5-8	15-20

19.3. PHOTPHAT HÓA KIM LOẠI MÀU

Kẽm, cadimi, nhôm, mangan,... thường được photphat hóa. Đối với kẽm, cadimi và nhôm màng photphat dùng làm nền cho sơn; đối với mangan dùng để bảo vệ; đối với titan dùng để chống va đập và mài mòn.

Để photphat hóa kẽm và cadimi có thể dùng dung dịch vana nung như đối với kim loại đen. Để photphat hóa nhôm dùng dung dịch axit H_3PO_4 có chứa CrO_3 và HF hay NaF (bảng 19.3) cho màng có màu xanh dương hơi lục. Màng có thành phần 50-55% CrPO_4 , 17-23% AlPO_4 , 22-23% H_2O . Màng vô định hình, nhẵn, dày khoảng 3 μm , không bền. Photphat hóa xong rửa lạnh, sấy khô ở nhiệt độ dưới 60 °C, khi đó màng trở nên bền chắc, không bị hỏng khi cọ xát hoặc ngâm trong nước nóng. Màng bền đến nhiệt độ 300 °C. Nếu

được xử lý trong dung dịch $K_2Cr_2O_7$ ở 75-80 °C qua 10 ph thì độ bền ăn mòn sẽ tăng lên rất nhiều.

Bảng 19.3 Dung dịch photphat hóa nhôm và hợp kim nhôm

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ làm việc	Dung dịch số		
	1	2	3
H_3PO_4	50-60	40-50	40-60
CrO_3	7-8	4-7	5-10
HF 40%	4-5 ml/l	-	-
NaF	-	5-7	3-5
Nhiệt độ, °C	15-30	5-30	15-30
Thời gian, ph	5-20	5-20	5-20

Photphat hóa mages và hợp kim của nó được tiến hành trong các dung dịch kê ở bảng 19.4.

Bảng 19.4. Dung dịch photphat hóa mages và hợp kim mages

Thành phần (g/l) dung dịch và chế độ làm việc	Dung dịch số		
	1	2	3
$3a(H_2PO_4)_2$	-	-	40-70
Chế phẩm majef	27-32	-	-
NaF	0,2-0,3	-	1-2
$Zn(NO_3)_2$	-	22	-
$Zn(BF_4)_2$	-	15	-
H_3PO_4	-	15	5-10
Nhiệt độ, °C	96-98	75-85	95-98
Thời gian, ph	30-40	5	20-30

Dung dịch 1 tạo ra trên hợp kim mages lớp màng gồm chủ yếu là mangan photphat. Dung dịch 2 cho màng chủ yếu là mages photphat. Dung dịch 3 cho màng gồm các muối khó tan và bari florua và mages florua.

Kẽn và hợp kim kẽm photphat hóa trong dung dịch sau :

H_3PO_4	15 g/l
NaF	13 g/l
$Zn(NO_3)_2$	200 g/l
pH	2,0
Nhiệt độ	25-35 °C
Thời gian	35-45 ph

Cũng có thể photphat hóa cho lớp mạ kền mờ từ dung dịch này (lớp mạ bóng không photphat hóa).

Titan và hợp kim của nó được photphat hóa trong dung dịch gồm 10-100 g/l H_3PO_4 và 10-100 g/l KF, NaF hay NH_4F ; nhiệt độ 98-99 °C, thời gian 10-30 ph.

19.4. NÂNG CAO TÍNH BẢO VỆ CHO MÀNG PHOTPHAT

Màng photphat thường xốp và bảo vệ kém. Để nâng cao tính bảo vệ cho nó cần thụ động màng bằng một trong các dung dịch sau :

1/ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ hoặc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 80-100 g/l, nhiệt độ 70-80 °C, thời gian 10-20 ph. Rửa, sấy khô. Tắm dầu nóng hoặc chế phẩm nào đó.

2/ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ hoặc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 3-5 g/l, nhiệt độ 70-80 °C, thời gian 1-3 ph. Không rửa mà sấy khô ngay. Sau đó tắm trong dầu nóng hay chế phẩm đặc biệt nào đó.

Nếu vật photphat hóa xong sẽ phải trải qua biến dạng nguội thì sau khi rửa cần luộc trong nước xà phòng 70-100 g/l ở 60-70 °C trong 3-5 ph.

Chương 20

SƠN ĐIỆN DI

Sơn là phương pháp chống ăn mòn được dùng rất rộng rãi và rất đa dạng về màu sắc cũng như về cấu tạo; có thể sơn cho mọi vật dụng từ nhỏ bé, đơn giản đến các công trình to lớn, phức tạp nhất. Màng sơn là màng polyme có chứa các chất màu (pigment), phụ gia rắn và chất ức chế. Các phương pháp sơn phổ biến nhất là quét, phun, lăn. Nếu nền để sơn là kim loại dẫn điện thì có thể dùng phương pháp sơn điện di. Hiện nay hầu hết các thùng xe ô tô đều được sơn lót bằng phương pháp điện di.

20.1. NGUYÊN TẮC CỦA PHƯƠNG PHÁP SƠN ĐIỆN DI

Môi trường của quá trình sơn điện di là nước, đôi khi có cho thêm một ít dung môi hữu cơ. Vật liệu sơn gồm có các hợp phần :

- 1- một polyme có nhóm axit hay bazơ tan được trong nước thành các mixen nếu cho thêm vào môi trường một bazơ hay axit tương ứng;
- 2- một số chất rắn vô cơ như đồng cromat, titan dioxyt hay muối đèn;
- 3- một pigment hữu cơ để được màu sắc mong muốn.

Bảng 20.1. *Các phản ứng xảy ra khi sơn điện di*

Phân cực cho vật cần sơn	Anot (+)	Catot (-)
Biến đổi của polyme trong môi trường (bề sơn)	$\begin{array}{ccc} \text{OH} & & \text{O}^- \\ & & \\ \text{R}-\text{C} + \text{KOH} \rightarrow & \text{R}-\text{C} & + \text{K}^+ + \text{H}_2\text{O} \\ & & \\ \text{O} & & \text{O} \\ \text{không tan} & & \text{tan} \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \text{R} & & \text{R} \\ & & \\ \text{R}-\text{N}: + \text{RCOOH} \rightarrow & \text{R}-\text{N}^+-\text{H} & + \text{RCOO}^- \\ & & \\ \text{R} & & \text{R} \\ \text{không tan} & & \text{tan} \end{array}$
Phản ứng điện cực	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \frac{1}{4} \text{O}_2 + e^-$	$\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}^-$
Màng sơn được lắng kết	$\begin{array}{ccc} \text{OH} & & \\ & & \\ \text{R}-\text{C} & & \text{không tan} \\ & & \\ \text{O} & & \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \text{R} & & \\ & & \\ \text{R}-\text{N}: & & \text{không tan} \\ & & \\ \text{R} & & \end{array}$

Bể sơn có đến 10% là các chất rắn. Khi áp một điện thế vào 2 điện cực thì sơn sẽ bám lên một trong hai điện cực ấy tùy theo điện tích của polyme. Bám lên anot gọi là *lớp sơn điện di anot* (vấn tất là *sơn anot*); nếu bám lên catot gọi là *lớp sơn điện di catot* (vấn tất là *sơn catot*). Diễn biến xảy ra trong quá trình sơn điện di được mô tả ở bảng 20.1 và giải thích như sau :

- 1- Các mixen tích điện di chuyển về điện cực trái dấu;
- 2- Trung hòa điện tích tại điện cực.

Quá trình chính trong *sơn anot* là : giải phóng oxy trên anot và để lại H^+ ; các mixen kết hợp với H^+ rồi lắng kết thành lớp sơn dưới dạng axit của nó. Ngoài ra còn các quá trình phụ : ăn mòn nền sắt, trung hòa các mixen ,...

Quá trình chính trong *sơn catot* là : giải phóng hydro trên catot và để lại OH^- ; các mixen kết hợp với OH^- rồi lắng kết thành lớp sơn dưới dạng các amin polyme trung hòa.

3- Lắng kết các polyme trung hòa cùng với các chất rắn vô cơ và các chất màu hữu cơ.

4- Khử nước cho lớp polyme bằng phương pháp điện thẩm (dùng một điện trường rất mạnh áp lên lớp không dẫn điện).

Sản phẩm của quá trình sơn điện di là một lớp sơn bám rất chắc lên kim loại, có chứa trên 90% các chất rắn ngay sau khi ra khỏi bể sơn. Khả năng phân bố rất tốt, vì lớp sơn không dẫn điện nên chỗ nào chưa được phủ kín, sơn sẽ lắng kết tại đó; cần phải dùng điện áp cao để bắt lớp polyme đắp dày đến mức cần thiết.

20.2. NGUYÊN TẮC SƠN LÓT ĐIỆN DI TRONG CÔNG NGHIỆP ÔTÔ

Sơn lót điện di cho các xe có động cơ được giới thiệu vào năm 1963, chỉ vài năm sau các nguyên lý về sơn điện di đã được xác lập. Đến nay quy trình công nghệ này đã được ứng dụng rất rộng rãi, đến nỗi hầu hết các thùng xe ô tô, các sản phẩm lớn,... đều được gia công theo cách này.

Thoạt đầu *sơn điện di anot* được triển khai trước. Một số loại sơn tiêu biểu cho cách này có thành phần gồm : 1) các axit polycarboxylic trên cơ sở axit acrylic, đó là một monome hòa tan được trong amin hữu cơ ; 2) các alkyt (tức các polyeste nhánh) trên cơ sở các axit cacboxylic mạch dài và các polyalcol tự nhiên như glycerin; và 3) nhựa epoxy trên cơ sở phenol $(C_6H_4OH)_2(CH_2)_3$ và etylenclorohydrin $ClCH_2-CH_2OH$. Hai chất này hòa tan trong môi trường KOH. Quy trình sơn anot cho kết quả rất tốt, nhưng lại gây ăn mòn kim loại nền.

Các sự cố thường gặp khi dùng công nghệ sơn điện di anot :

- 1- Gắn bám kém, ăn mòn loét, bong. Do lớp photphat bị bong, vỡ;
- 2- Gắn bám kém, ăn mòn đều. Do nguyên liệu sơn bị xà phòng hóa;
- 3- Bảo vệ kém tại các phần bề mặt thép không được phủ kín như trong lòng hộp, các khe khuất,... gây ăn mòn điểm, ăn mòn lỗ và ăn mòn cấu trúc kim loại.

Sơn lót điện di catot tỏ ra hơn hẳn các loại sơn lót khác, đặc biệt là khi chúng có chiều dày rất mỏng. Các ưu điểm nổi bật của nó so với hệ sơn lót anot là :

- 1- Khả năng phân bố được cải thiện hơn nhiều, lớp sơn dày đều ngay lúc còn rất mỏng;
- 2- Tính ổn định của sơn cao hơn;
- 3- Nền không bị hòa tan, hư hại gì khi dùng công nghệ sơn lót điện di catot.

Giá thành của sơn catot hơi đắt, nhưng do có nhiều ưu điểm nên từ giữa các năm 1970 tỷ lệ ứng dụng phương pháp này tăng lên rõ rệt, đến nay hầu hết công nghệ sơn lót đều dùng phương pháp sơn điện di catot.

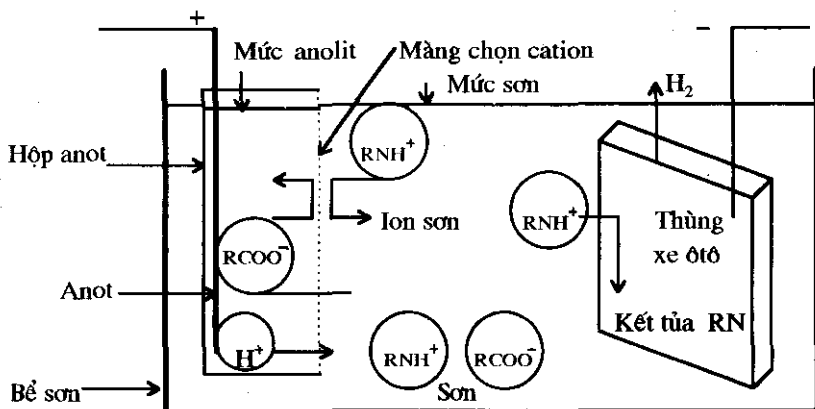
Các ưu điểm chính của sơn điện di có thể tóm tắt như sau :

- 1- Sơn dùng nước làm dung môi, không độc, không bắt lửa. Hơn nữa nồng độ các chất rắn tương đối thấp và do bản chất công nghệ sơn (sơn nhúng từ bể chứa, không phun) nên giảm thiểu được các nguồn gây độc hại;
- 2- Khả năng phân bố rất tốt và dễ dàng thu được lớp phủ hoàn hảo trên các bề mặt phức tạp nhất như các lỗ sâu hay trong lòng ống;
- 3- Rất phù hợp với công nghệ chế tạo ô tô.

Mặt khác nó cũng có các hạn chế như : chỉ sơn được cho các bề mặt dẫn điện; chỉ sơn được một lớp đơn độc; màu sắc không phong phú bằng cách sơn truyền thống; tạp chất và điều kiện điện phân ảnh hưởng nhiều đến quá trình sơn điện di. Do đó cần ứng dụng phương pháp siêu lọc để loại bỏ các chất rắn, các hạt nhỏ có hại và để giữ độ dẫn điện của dung dịch sơn ở mức tương đối thấp.

20.3. CÔNG NGHỆ SƠN LÓT ĐIỆN DI

Công nghệ sơn điện di có hai lợi điểm : do khả năng phân bố cao nên không cần bề điện phân có hình thù phức tạp; và do điện tích thấp nên năng lượng tiêu thụ cho khâu sơn thấp hơn nhiều so với các khâu khác của toàn bộ quy trình. Nhờ vậy nhiều quy trình sơn anot đã dùng bể có hình chữ nhật đơn giản và dùng luôn vỏ thùng làm catot.



Hình 20.1. Sơ đồ nguyên tắc sơn điện di catot

Quy trình sơn catot hiện đại hơn và có xu hướng dùng nhiều kỹ thuật tinh vi, phức tạp hơn. Anot bằng grafit, thép hay thép không gỉ đặt trong một *hộp anot* có màng trao đổi ion (hình 20.1). Cả quá trình catot và anot đều làm loãng polyme vì sơn đã kết tủa và do đó cần phải lấy bột nước đi. Điều này có thể thực hiện được bằng cách ứng dụng siêu lọc liên tục (nén để ép nước đi qua màng trao đổi). Các nhà máy ôtô thường trang bị tự động hóa toàn bộ khâu sơn lót cho thùng xe. Các thùng xe được chuyển động từ từ qua bể sơn và được đặt một điện áp thích hợp giữa nó và thành bể. Thường điện áp từ 200-300 V và mật độ dòng lúc đầu là 7 A/dm^2 , nhưng chỉ vài giây sau đã tụt xuống cỡ $0,5 \text{ A/dm}^2$. Thời gian sơn 2-5 ph, chiều dày lớp sơn 15-25 μm . Có nhiều công nghệ khác nhau nhưng cơ bản nhất vẫn là sơn nhúng, đôi khi có phun bổ sung.

Giống như công nghệ mạ điện, bước điện phân trong sơn điện di chỉ là một khâu trong toàn bộ quy trình gia công bảo vệ bề mặt. Ví dụ, phần thép trong thùng xe có thể được xử lý theo quy trình gồm các khâu chính sau :

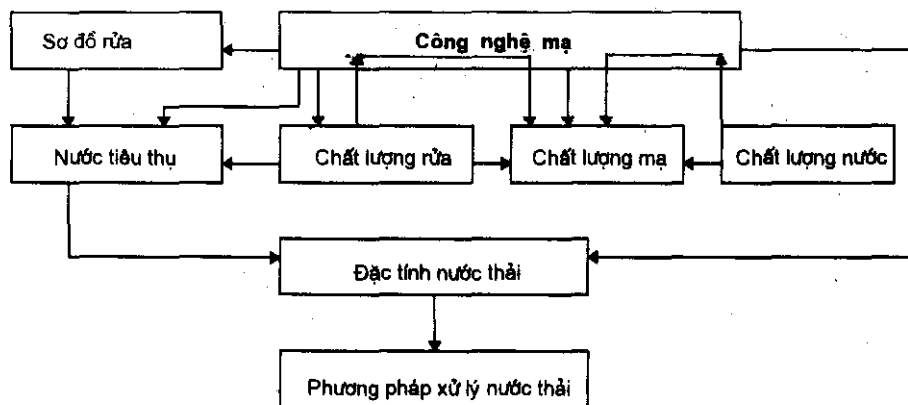
- 1- Tẩy dầu mỡ, làm sạch, sấy khô trong lò;
- 2- Photphat hóa bằng cách phun dung dịch kẽm photphat, sấy;
- 3- Sơn điện di, sau đó xử lý ở nhiệt độ thấp;
- 4- Sơn phun lớp ngoài và xử lý trong lò.

Chương 21

LÀM SẠCH NƯỚC THẢI

Xưởng mạ sử dụng rất nhiều nước để rửa vật gia công trong quá trình sản xuất, bình thường cần đến 2 m^3 cho 1 m^2 sản phẩm. Vì vậy khối lượng nước thải cần xử lý sẽ rất lớn, gây nhiều tốn kém. Để giảm nhẹ cho khâu này, một mặt phải tìm cách giảm khối lượng nước thải, nhưng mặt khác phải đảm bảo nâng cao chất lượng rửa hơn nữa. Muốn vậy cần phải hiện đại hóa hệ thống rửa, ứng dụng các phương pháp tiên tiến làm sạch nước thải để dùng lại một phần cho xưởng mạ, áp dụng các hệ rửa hợp lý có chỉ số kinh tế-kỹ thuật cao, nước để rửa phải có chất lượng cao và có phương tiện kiểm tra, khống chế chặt chẽ về phẩm chất và định mức tiêu thụ nước; đồng thời phải nâng cao tính văn hóa trong sản xuất, tuân thủ đúng các quy định đối với hệ thống rửa,... Theo hướng này nhiều nhà máy đã hạ được mức tiêu thụ nước xuống còn $0,2-0,4 \text{ m}^3 / \text{m}^2$, hiện người ta đang phấn đấu giảm tiếp đến $0,12 \text{ m}^3 / \text{m}^2$.

Sơ đồ (hình 21.1) dưới đây cho thấy quan hệ chặt chẽ giữa chất lượng nước rửa, cách rửa, công nghệ mạ, rửa,... với lượng nước thải ra và phương pháp cần chọn để xử lý loại nước thải đó:



Hình 21.1. Nước rửa, công nghệ rửa và nước thải trong mạ điện

Nước từ xương mạ thải ra có thành phần rất đa dạng, nồng độ lại thay đổi rất rộng, pH cũng biến động luôn từ axit đến trung tính hoặc kiềm. Tuy nhiên nước thải từ xương mạ thường được phân riêng thành ba loại : nước thải kiềm-axit; nước thải crom và nước thải xyanua.

Sở dĩ phải tách riêng ra như vậy vì : một là nước thải xyanua gặp nước thải axit hay nước thải crom (cũng có lẫn axit) sẽ sinh ra khí HCN rất độc, làm ô nhiễm cả xương mạ lẫn bộ phận xử lý nước tiếp theo đó. Hai là nước thải crom đặc xử lý dễ dàng và triệt để hơn vì vậy không nên pha loãng chúng bằng nước thải axit hay nước thải khác.

Ngoài ra xương mạ cũng có lúc cần thải bỏ các dung dịch cũ, hỏng. Trường hợp này không nên thải chúng ngay ra cống rãnh mà dùng chúng như là một hóa chất cho trạm xử lý nước thải của xưởng hoặc tổ chức thu hồi những hóa chất chính trước khi thải bỏ, như vậy vừa tận dụng được vật tư vừa dễ cho khâu xử lý nước thải.

Trong nước thải crom ngoài Cr^{6+} còn có Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , ... H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , tạp chất cơ học, ... Nồng độ tổng các tạp chất dao động trong vòng 30 - 300 mg/l, pH từ 7 đến 1.

Nước thải xyanua ngoài CN^- tự do còn có phức xyanua kẽm, cadimi, đồng, ... muối, mùn, chất bóng, chất hữu cơ. Nồng độ xyanua gồm cả dạng tự do và liên kết, dao động từ 5 đến 300 mg/l, nồng độ tổng các kim loại: 30-70 mg/l; pH > 7 và chứa một ít tạp chất cơ học.

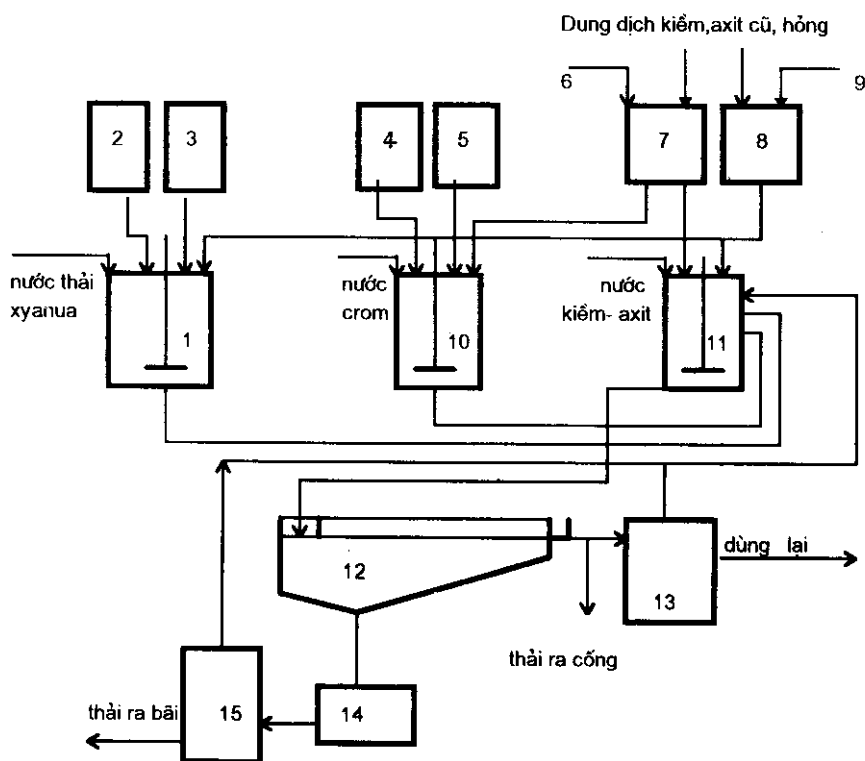
Nước thải kiềm-axit chứa các loại axit như H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , HF , ..., kiềm như NaOH , Na_2CO_3 , ..., các kim loại Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , ... và các loại muối của chúng. pH dao động từ 1 đến 8-10.

Ngoài ra trong nước thải thường còn chứa cả dầu mỡ, chất huyền phù, đất cát, gỉ sắt, ... Dung dịch ngưng từ các hệ thống gió có nồng độ cỡ vài gam trong một lít cũng được dẫn vào nước thải.

Vậy nước thải xương mạ gồm đủ loại thành phần, còn nồng độ lại biến động trong một dải khá rộng. Do đó để xử lý nó phải dùng nhiều phương pháp khác nhau, phù hợp với từng loại nước thải và nồng độ tạp chất chứa trong nó. Phổ biến nhất là phương pháp dùng hóa chất, rồi đến phương pháp trao đổi ion, phương pháp chưng cất, điện thẩm tích, ... Chọn phương pháp nào là tùy ở chỉ tiêu kinh tế-kỹ thuật cho phép, điều kiện môi trường địa phương yêu cầu, nồng độ nước thải, nước xử lý với mục đích dùng lại cho sản xuất của xưởng hay để thải ra môi trường, ... Chọn phương pháp nào cũng phải đảm bảo nước thải có nồng độ các chất ô nhiễm bằng hay thấp hơn giới hạn cho phép trong tiêu chuẩn nhà nước TCVN 5945-1995.

Sau đây xin giới thiệu một số phương pháp hay dùng.

Phương pháp dùng hóa chất để khử độc cho nước thải là dựa trên các phản ứng oxy hóa - khử, phản ứng trung hòa, phản ứng keo tụ, kết tủa, ... làm cho các chất độc hại bị phân hủy, biến thành các chất ít độc hay không độc và tách khỏi nước thải. Tùy lượng nước thải nhiều hay ít mà tổ chức xử lý ngay tại chỗ hay chung cho cả xưởng hoặc cả nhà máy, cũng như chọn thiết bị làm việc tuần hoàn liên tục hay làm việc gián đoạn. Phương pháp hóa học này tỏ ra khá ưu việt khi nồng độ tạp chất chính trong nước thải tương đối lớn: từ 50-70 đến 200-1000 mg/l. Nó có khả năng khử hết các chất độc hại phức tạp nhất, ít nhạy với tạp chất hữu cơ, dầu mỡ, tạp cơ học, ... nhưng nước sau xử lý không dùng lại ngay được (muốn dùng phải qua một lần xử lý khác nữa).



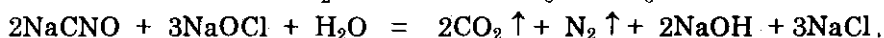
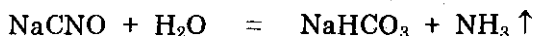
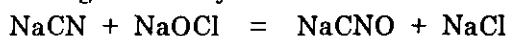
Hình 21.2. Sơ đồ công nghệ làm sạch nước thải bằng hóa chất:

1- bể khử độc cho nước thải xyanua. 2- chứa dung dịch xyanua hồng; 3- trạm cân đong chất oxy hóa; 4- chứa dung dịch crom hồng; 5- trạm cân đong chất khử; 6- cấp axit mới; 7- chứa dung dịch axit thải; 8- chứa dung dịch kiềm thải; 9- cấp vôi hay kiềm mới; 10- bể làm sạch nước thải crom; 11- bể làm sạch nước thải kiềm-axit; 12- lắng gạn; 13- trạm làm sạch thêm; 14- máy ép bùn; 15- trạm khử nước

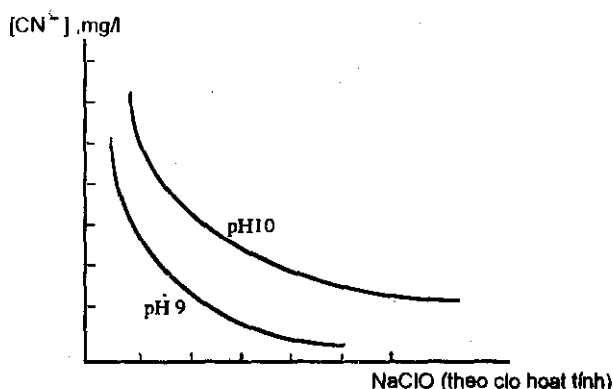
Hình 21.2 trình bày sơ đồ nguyên tắc công nghệ làm sạch nước thải của xương mạ theo phương pháp hóa học.

21.1. LÀM SẠCH NƯỚC THẢI XANUA BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC

Nguyên tắc : oxy hóa xyanua tự do và phức của nó thành hợp chất ít độc hơn : xyanat hoặc khí nitơ và cacbonic . Ví dụ, oxy hóa bằng natri hypoclorit, các phản ứng sau sẽ xảy ra :



Các chất oxy hóa thường dùng trong công nghiệp: clo khí hoặc lỏng, hợp chất clo (vôi clorua, các hypoclorit), ozon, kali permanganat, sắt sunfat,... Phổ biến nhất là vôi clorua và các hypoclorit. Điều kiện tiến hành oxy hóa các xyanua phụ thuộc vào : loại chất oxy hóa sử dụng, nồng độ xyanua tự do và phức chất, pH .



Hình 21.3. Lượng hypoclorit Na phụ thuộc nồng độ xyanua

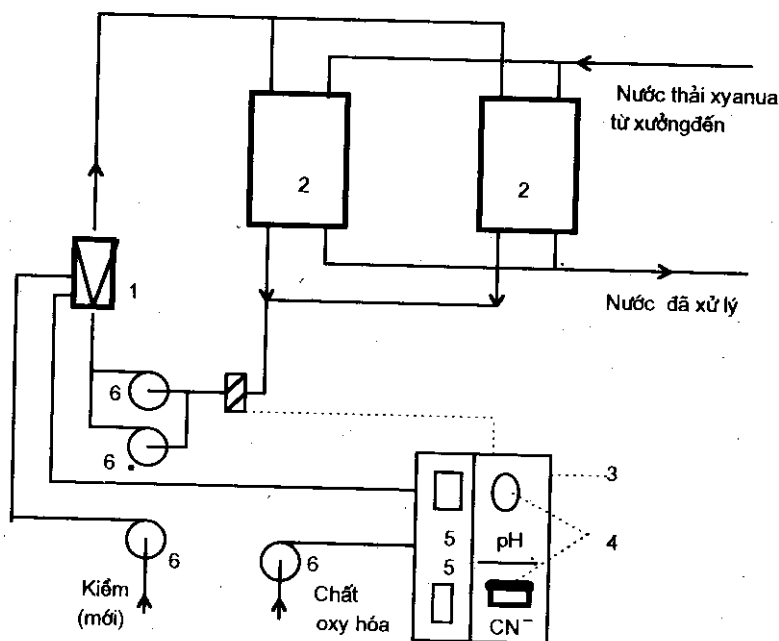
a) *Oxy hóa xyanua bằng clo và bằng hợp chất chứa clo phải tiến hành trong phạm vi pH từ 8,5 - 10 (đến 11-12, tùy loại chất oxy hóa). Khi phản ứng xảy ra làm cho pH tăng nhẹ và tốc độ phản ứng chậm lại (do thế oxy hóa của clo giảm đi), nên phải khống chế pH luôn trong phạm vi trên. Nếu pH < 8,5 sẽ sinh ra clo-xyan và HCN rất mạnh, gây độc hại. Nếu pH > 10 tốc độ oxy hóa rất chậm nên tốn nhiều chất oxy hóa mà sau đó lại phải khử clo dư. Tùy pH môi trường và nồng độ chất oxy hóa mà xyanua có thể bị oxy hóa thành*

xyanat hay thành khí cacbonic và nitơ. Trong môi trường axit các xyanua bị thủy phân tức khắc, nhưng khi pH > 12 chúng hoàn toàn không bị thủy phân nữa.

Liều lượng chất oxy hóa quyết định mức độ sạch của nước sau xử lý, nhưng liều lượng này không cố định mà phụ thuộc vào nồng độ xyanua và dạng tồn tại của chúng trong nước thải, vào pH và độ biến động pH trong quá trình xử lý. Nồng độ xyanua càng loãng càng tốn nhiều chất oxy hóa (không theo hệ số tỷ lệ của phản ứng), có như vậy mới oxy hóa triệt để xyanua được. Quan hệ này có thể hiểu thông qua Ví dụ, trình bày ở hình 21.3.

Sơ đồ công nghệ thiết bị làm sạch nước thải xyanua được trình bày ở hình 21.4. Có thể vận hành tự động, liên tục hay gián đoạn, thủ công. Trộn nước thải với chất phản ứng hay dung dịch thải bỏ bằng khuấy cơ, máy trộn, ... không được dùng không khí nén để khuấy.

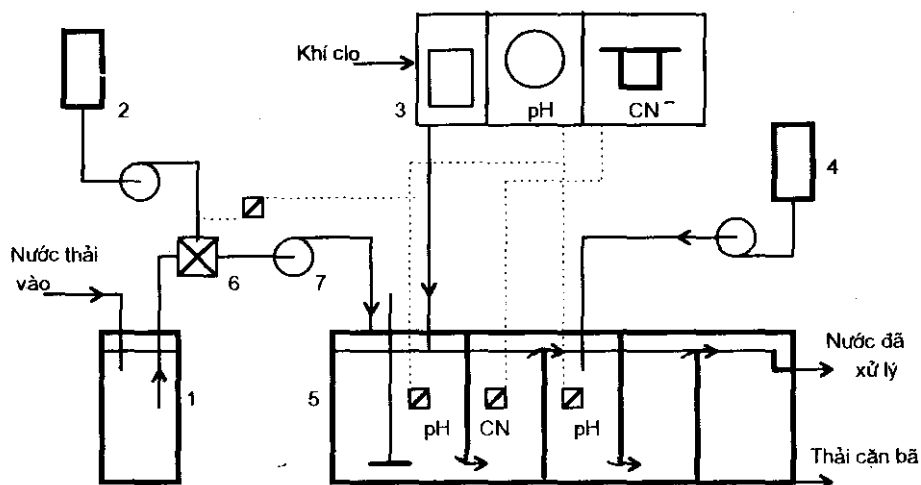
Oxy hóa nước thải xyanua bằng ozon, KMnO_4 , FeSO_4 có nhiều ưu điểm về mặt công nghệ hơn dùng clo vì chúng không sinh ra các hợp chất trung gian bay hơi.



Hình 21.4. Thiết bị làm sạch nước thải theo chu kỳ, có hệ tự động cân đo và điều chỉnh:

- 1- máy trộn nước thải với chất phản ứng; 2- thùng phản ứng; 3- bàn điều khiển tự động; 4- dụng cụ đo; 5- cân đóng; 6- bơm

b) *Oxy hóa nước thải xyanua bằng ozon* thích hợp cho trường hợp cần xử lý khối lượng nước thải lớn và trong nó có chứa các cation đồng, kẽm,..., nếu được làm sạch thêm có thể dùng lại nước vào sản xuất của xưởng. Ưu điểm lớn nhất của phương pháp dùng ozon là giảm được tổng lượng muối trong nước xử lý do phân hủy được các xyanua và đuổi được hết oxy, nitơ và một phần axit cacbonic. Sau khi tách các hydroxyt kim loại nặng bằng cách lắng gạn, có thể làm sạch thêm nước xử lý để dùng lại bằng phương pháp trao đổi ion hay điện thẩm tích,...



Hình 21.5. Sơ đồ công nghệ làm sạch nước thải xyanua liên tục:

1- bể gom nước thải; 2- bể chứa kiềm; 3- bàn điều khiển; 4- bể chứa axit; 5- thiết bị phản ứng; 6- máy trộn; 7- bơm

c) Khử độc nước thải bằng KMnO_4 rất thích hợp cho trường hợp cần năng suất nhỏ vì trang thiết bị và vận hành đơn giản. Nhưng đắt do giá KMnO_4 cao. Sơ đồ thiết bị công nghệ tương tự như trình bày trong các hình 21.4 và 21.5.

d) Khi thiết kế và thi công trạm xử lý nước thải xyanua cần lưu ý :

- Thể tích bể gom nước thải cho trường hợp vận hành liên tục phải đủ chứa trong 2-4 h. Dung dịch kiềm thải, nước thải kiềm, nước ngưng kiềm tính từ các quạt hút đều dẫn về bể gom này. Bể gom bằng bê tông cốt thép phải được lót bằng vật liệu chống ăn mòn (polyizobutylen, nhựa epoxy có cốt bằng

vải thủy tinh). Khuấy bằng cánh khuấy cơ hay cho chảy qua nhiều vách ngăn so le. Cần trang bị thiết bị tự động đo pH và điều chỉnh lượng kiềm cần thiết.

- Thiết bị phản ứng phải có cánh khuấy cơ và các vách ngăn nhằm đảm bảo cho nước xử lý lưu lại ở giai đoạn 1 (oxy hóa) là 15 ph và ở giai đoạn 2 (sau oxy hóa) là 15-20 ph. Mặt trong của bể phản ứng phải có lớp chống ăn mòn.

21.2. LÀM SẠCH NƯỚC THẢI XYANUA BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA

Phương pháp này dễ dàng làm sạch nước thải chứa nhiều xyanua từ các bể rửa ngược chiều, nhiều bậc, hoặc các dung dịch xyanua hồng, cần hủy bỏ, có nồng độ xyanua không dưới 500-600 mg/l. Khi xử lý sẽ sinh ra ion NH_4^+ , xyanat, Na_2CO_3 , ure. Trên catot thường có các kim loại (có trong nước thải) thoát ra. Anot có thể bằng grafit, manhetit, thép không gỉ. Dùng hai loại sau, nước xử lý xong có lẫn thêm sắt do chúng tan ra.

Nước thải chứa nhiều xyanua nên cho thêm NaCl hoặc NaOH vào rồi mới điện phân vì khi đó tại anot ngoài oxy còn sinh ra ion hypoclorit ClO^- làm tăng thêm tác dụng oxy hóa, nâng cao hiệu quả làm sạch nước và tiết kiệm được điện năng tiêu thụ. Để oxy hóa 1g xyanua cần từ 0,4 đến 2 kWh. Khoảng cách giữa anot và catot là 30-50 mm. Mật độ dòng điện 1-2 A/dm². Muối NaCl 3-6 g/l.

Có thể điện phân chế tạo NaClO từ nước muối rồi dùng nó như một hóa chất và cân đong đúng liều lượng để xử lý nước thải, đó cũng được xem là phương pháp điện hóa xử lý nước thải. Cách này ưu điểm hơn cách điện phân trực tiếp vì nó có thể xử lý được nước thải chứa nhiều hoặc ít xyanua đều tốt. Thiết bị chế tạo NaClO khá đơn giản, không cần nhiều vốn, có thể tận dụng thiết bị có sẵn và lắp đặt ngay tại trạm xử lý nước. Thiết bị cần có dung tích đủ lớn để chế được 1 - 5 kg clo hoạt tính. Cứ 1 kg clo hoạt tính cần đến 8-10 kWh điện năng và 5-7 kg muối ăn.

Sau khi oxy hóa xyanua cần phải tách kim loại nặng trong nước thải. Khâu này được tiến hành đồng thời với việc làm sạch nước thải kiềm-axit chung của xưởng hay nhà máy.

21.3. LÀM SẠCH NƯỚC THẢI CHỨA Cr^{6+}

Tách Cr^{6+} khỏi nước thải bằng hóa chất gồm hai giai đoạn:

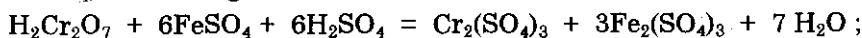
- Khử Cr^{6+} đến Cr^{3+} ;
- Kiềm hóa nước thải để kết tủa Cr^{3+} (và kim loại nặng) ở dạng hydroxyt.

Chất khử có thể dùng natri sunfit, natri bisunfit, natri hydrosunfit và pyrosunfit, sắt (II) sunfat, khí SO_2 , phoi thép, Ví dụ, :

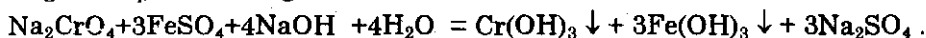
- Dùng bisunfit : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{HSO}_3^- + 5\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$;

- Dùng sunfit : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{SO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$;

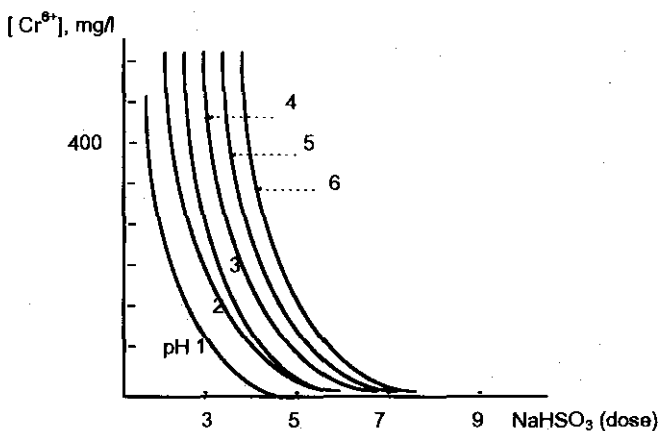
- Dùng FeSO_4 , môi trường axit :



- Dùng FeSO_4 , môi trường kiềm :



Dùng chất khử có chứa ion SO_3^{2-} phải tiến hành trong môi trường axit có pH 2,5 - 3,5. Trong quá trình khử sẽ sinh ra $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2SO_4 , H_2O và làm tăng pH lên, nên tốc độ phản ứng chậm dần lại, nếu để pH > 3,5 - 4 phản ứng khử Cr^{6+} sẽ bị ngừng lại, cho dù có cho dư chất khử đến mấy đi nữa.



Hình 21.6 Thay đổi lượng (liều) chất khử theo nồng độ Cr^{6+} và pH lúc đầu.

Nồng độ Cr^{6+} trong nước thải có ý nghĩa rất quan trọng. Khi nồng độ Cr^{6+} thấp quá lượng tiêu tốn chất khử sẽ tăng lên rất nhiều so với khi nồng độ Cr^{6+} lớn. pH càng cao lượng tiêu tốn chất khử cũng sẽ càng cao. Hình 21.6 cho thấy liều lượng chất khử phụ thuộc nồng độ Cr^{6+} và pH ban đầu của nước thải.

Khử bằng FeSO_4 thì môi trường có thể là kiềm hoặc axit. Tốt nhất là khử ở môi trường kiềm, vì giảm được lượng kiềm cho phản ứng xuống hai lần nên đỡ tốn xút và vôi hơn. Nên tận dụng dung dịch kiềm hỏng, dung dịch kiềm tẩy dầu mỡ, nước thải kiềm tính, để kiềm hóa nước cần xử lý.

Nếu thể tích nước thải cần xử lý nhỏ nên dùng phoi kim loại để khử : thiết bị đơn giản, kim loại tốn không bao nhiêu. Lượng sắt hòa tan phụ thuộc

vào nồng độ Cr^{6+} , vào pH môi trường (chỉ nên duy trì pH dưới 2 - 2,5). Khi ngừng xử lý nước, dùng H_2SO_4 5 - 15% để làm sạch phoi thép.

Nước sau khi loại bỏ hết crom được hòa chung với nước thải kiềm-axit để làm sạch tiếp.

Thiết bị làm sạch nước thải crom cần có lớp chống ăn mòn; phoi thép phải được tẩy sạch dầu mỡ trước khi dùng. Khi lọc nước thải qua lớp phoi thép, Cr^{6+} được khử thành Cr^{3+} .

Làm sạch Cr^{6+} cũng có thể tiến hành bằng phương pháp điện keo tụ với anot thép hòa tan. Trong phương pháp điện hóa làm sạch nước thải crom phải cho ion Cl^- vào để khắc phục hiện tượng thụ động anot và catot. Quá trình làm sạch có thoát ra khí hydro và oxy làm cho hydroxyt sinh ra ở dạng tơi xốp và nổi lên. Crom hydroxyt và sắt hydroxyt được lọc ly tâm hay lọc chân không để tách ra. Phương pháp khử điện hóa Cr^{6+} cho phép làm sạch nước thải có nồng độ bất kỳ, nhưng sau khi khử nồng độ sắt trong nó tăng lên.

Cr^{3+} được tách khỏi nước thải dưới dạng kết tủa hydroxyt bằng cách kiềm hóa nước thải đến pH 8,5 - 8,8.

Sơ đồ công nghệ làm sạch nước thải crom bằng hóa chất không khác gì với sơ đồ công nghệ và thiết bị làm sạch nước thải xyanua. Có chăng là dùng hóa chất và thời gian phản ứng khác mà thôi. Cần chú ý không được để lẫn nước thải chứa Cr^{3+} với chất oxy hóa, nhất là clo hoạt tính, vì khi đó Cr^{3+} sẽ dễ dàng bị oxy hóa thành Cr^{6+} trở lại.

Để làm sạch nước thải crom có thể dùng thiết bị làm việc gián đoạn, theo chu kỳ, nhưng sau mỗi lần tiến hành xong mọi phản ứng (khử và tạo thành hydroxyt) nhất thiết phải đuổi thật hết không khí nằm trong váng nổi và trong hydroxyt.

21.4. LÀM SẠCH NƯỚC THẢI KIỀM-AXIT

Nguyên tắc làm sạch nước thải kiềm-axit là trung hòa nó đến pH 8,5 - 9 để kết tủa các kim loại có trong nước thải. Việc trung hòa nước thải kiềm-axit có thể tiến hành tự động bằng cách hòa trộn các dòng nước thải của xưởng, và bổ sung thêm các nước thải xyanua, nước thải crom đã qua xử lý (như đã trình bày ở trên). Sau đó lắng gạn để tách các kim loại. Nếu lắng gạn đơn giản sẽ không thể tách hoàn toàn các kim loại kẽm, kền và đồng vì trong nước sau xử lý vẫn còn một lượng tương ứng với độ hòa tan của chúng. Muốn loại bỏ chúng triệt để hơn, sau khi lắng gạn cần gia công nước thêm bằng hóa chất rồi lọc trên các máy lọc cơ, trong đó có cho thêm bột antraxit, keramzit, sunfocacbon, ... Nước từ máy lọc ra, đặc biệt là lọc có cho thêm sunfocacbon, có

thể đưa phần lớn chúng vào hệ thống cấp dẫn nước để dùng lại, hay dẫn toàn bộ đến nơi nào cần dùng nước có chất lượng không cao lắm.

Phương pháp làm sạch nước bằng hóa chất có ưu điểm lớn là khử được độc hại cho nước thải nhưng không thu hồi được các chất có ích để dùng lại như các kim loại, các axit, kiềm, hóa chất xử lý, ...

Phương pháp trao đổi ion, điện thẩm tích, siêu lọc, cô đặc,... cho phép vừa khử độc vừa thu hồi được nước sạch và các chất có ích để dùng lại; rất thích hợp cho các vùng hiếm nước, đồng thời đã tạo ra phương pháp sản xuất hiện đại không có phế thải.

21.5. LÀM SẠCH NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRAO ĐỔI ION

Nguyên tắc là cho nước thải lọc lần lượt qua hai cột cationit và anionit, các cation tạp chất sẽ được giữ lại ở cột đầu, các anion tạp chất sẽ được giữ lại ở cột cuối, nước trở nên rất sạch, hoàn toàn được phép dùng lại. Sau một thời gian làm việc các cột ionit được tái sinh : cationit được lọc rửa riêng bằng H_2SO_4 hay HCl 3-10%; anionit được lọc rửa riêng bằng NaOH hay Na_2CO_3 . Nước rửa cationit chứa các loại cation và axit dư được đưa đi thu hồi và dùng vào việc khác; cationit được tái sinh và bắt đầu chu kỳ làm việc mới. Nước rửa anionit cũng diễn ra tương tự như vậy. Cách này tiện lợi, dễ sử dụng, nhiều nơi đang dùng, nhất là các xưởng có năng suất nhỏ và vừa. Sơ đồ nguyên tắc công nghệ làm sạch nước thải bằng phương pháp trao đổi ion được trình bày ở hình 21.7.

Nếu nước thải chỉ có một loại cation tạp chất, qua trao đổi ion sẽ tách riêng được cation đó nên có thể cô đặc để dùng lại ngay cho bể tương ứng của xưởng ấy. Nếu nước thải hỗn hợp thì dung dịch tái sinh sẽ chứa nhiều loại cation, muốn sử dụng phải tách riêng ra.

Các điều kiện kỹ thuật cần tuân thủ khi dùng phương pháp trao đổi ion là :

- Trước tiên nước thải phải lọc sạch các tạp chất cơ học, hấp phụ hết dầu mỡ, chất hữu cơ và những chất làm ngộ độc nhựa ionit rồi mới đưa vào để trao đổi ion;

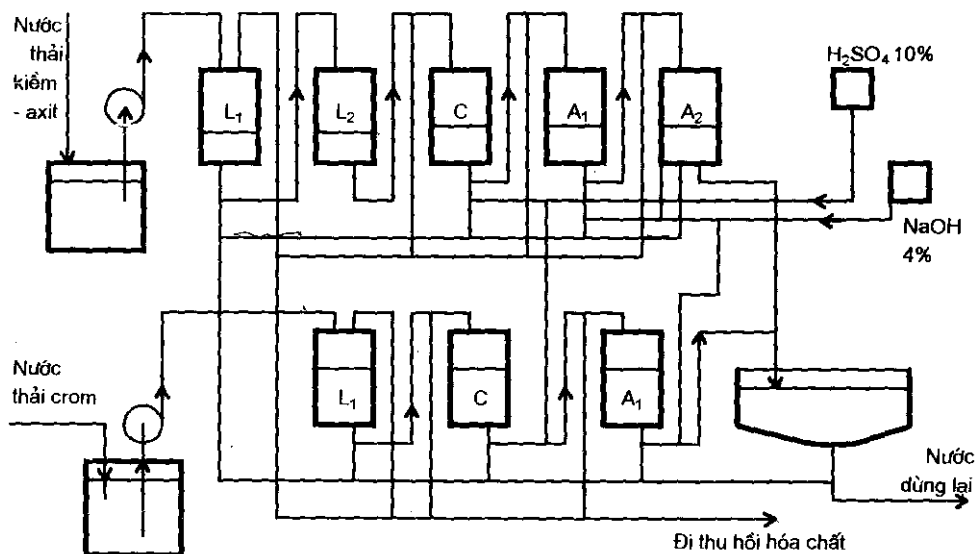
- Tổng lượng muối tạp trong nước thải cần xử lý không được vượt quá 1-2 g/l. Vậy nên rửa thu hồi trước để giảm bớt nồng độ hóa chất trong nước rửa thải.

Phương pháp trao đổi ion thích hợp với việc làm sạch nước thải crom và nước thải kiềm-axit, nhưng phải tách riêng chúng ra. Ví dụ, khi nước thải crom nhỏ, thải ra từ 1-2 bể rửa thì dùng một bộ trao đổi ion là tiện nhất.

Tốt nhất là dùng trao đổi ion ngay tại các bể rửa. Khi đó tùy yêu cầu chất lượng nước tại khâu rửa ấy mà ấn định cho thiết bị trao đổi ion chỉ phải loại bỏ một số các tạp chất cần thiết nhất đã có thể dùng lại để rửa rồi. Nhờ vậy hiệu quả kinh tế càng cao hơn, bỏ được nhiều cống rãnh hay ống dẫn, nước và hóa chất thu hồi đều dùng lại được ,...

Tái sinh cho nhựa trao đổi ion và cho chất hấp phụ phải tiến hành riêng rẽ, độc lập với nhau và dùng những dung dịch tái sinh khác nhau. Sau mỗi chu kỳ làm việc phải được tái sinh đúng quy định. Tính toán thiết bị , ấn định thời gian cho mỗi chu kỳ ,... phần lớn đều căn cứ vào tình hình cụ thể của từng trường hợp.

Trong nhiều trường hợp phương pháp trao đổi ion được dùng để làm sạch thêm cho nước đã qua xử lý bằng hóa chất. Ưu điểm của cách này là dung dịch sau tái sinh được dồn chung vào nhóm làm sạch bằng hóa chất nên sơ đồ công nghệ ngắn gọn hơn. Phương pháp tổ hợp này (tức làm sạch bằng hóa chất rồi làm sạch thêm bằng trao đổi ion hay bằng cách nào đó) đòi hỏi diện tích xây dựng và dung tích công trình làm sạch nhỏ hơn so với chỉ dùng một phương pháp trao đổi ion.



Hình 21.7 Sơ đồ nguyên tắc làm sạch nước thải bằng phương pháp trao đổi ion:
 L_1 - lọc cơ học; L_2 - lọc qua than hoạt tính; C - lọc qua cột cationit; A_1 , A_2 - lọc qua cột anionit

Phương pháp siêu lọc, điện thẩm tích cho nước xử lý đạt chất lượng cao; không cần dùng thêm hóa chất nào; có thể thu lại kiềm và axit khá sạch từ nước thải. Nhưng tiền đầu tư ban đầu cho phương pháp này cao.

21.6. XỬ LÝ NƯỚC RỬA THU HỒI

Nước rửa thu hồi được dùng để bổ sung vào bể mạ mỗi khi bị cạn (nhất là các bể có đun nóng), trường hợp dùng không hết cần tổ chức tách chiết các kim loại khỏi nước rửa thu hồi bằng các phương pháp : nội điện phân, điện phân bằng dòng ngoài, chưng cất ,...

Phương pháp nội điện phân làm như sau : Đặt các điện cực bằng kim loại có điện thế khá âm (Mg hoặc Al) vào bể chứa dung dịch thu hồi rồi nối ngắn mạch với các tấm thép bền ăn mòn . Giữa chúng sẽ xuất hiện một hiệu số điện thế. Mage hoặc nhôm trở thành anot hòa tan ra, còn thép trở thành catot và kim loại từ dung dịch sẽ thoát ra ở đó dưới dạng bột hoặc màng xốp. Phương pháp này cho phép thu lại hầu như hoàn toàn các kim loại đồng, thiếc, chì và hợp kim chì, cadimi và các kim loại quý.

Phương pháp điện phân bằng dòng ngoài : Vỏ bể được dùng làm một trong hai điện cực. Catot bằng thép không gỉ (Cr18Ni8Ti), anot bằng thép không gỉ, grafit, chì,... Khoảng cách giữa các điện cực từ 50 đến 100 mm. Cần khuấy đảo mạnh dung dịch trong khi điện phân.

Chưng cất : để cô đặc hóa chất trong nước rửa đến nồng độ thích hợp rồi dùng lại cho bể.

Hiện nay có khá nhiều phương pháp mới nhằm làm sạch nước thải đồng thời thu hồi lại các kim loại. Những phương pháp có triển vọng nhất là vừa làm sạch được nước thải vừa thu lại được các chất có giá trị cho riêng từng bước của quy trình công nghệ. Ưu điểm của chúng là có khả năng tách riêng ra từng cấu tử chứ không chỉ là thu hồi ở dạng hỗn hợp các cấu tử.

21.7. MỘT SỐ CHỈ TIÊU KINH TẾ - KỸ THUẬT VỀ LÀM SẠCH NƯỚC THẢI

- Giá xử lý 1 m³ nước thải bằng hóa chất < bằng trao đổi ion < bằng cô đặc.
- Phương pháp hóa chất thích hợp với lượng nước thải lớn.
- Phương pháp cô đặc, bay hơi chỉ thích hợp thể tích nước thải rất ít.
- Giá thành làm sạch 1 kg tạp chất xyanua = 0,9 kg tạp chất crom
1 kg tạp chất kiềm-axit = 0,43 kg tạp chất crom.

• Giá thành xử lý nước thải + giá nước tiêu thụ = 8-10% giá thành lớp mạ.

• Cách tính giá thành (s) làm sạch 1 kg tạp chất khỏi nước thải :

1- Tính tổng chi phí hàng năm cho việc làm sạch nước thải + khấu hao thiết bị, S , đ/năm.

2- Tính tổng lượng nước thải (m^3 / năm) phân ra nước thải crom Q_{Cr} , nước thải xyanua Q_{CN} , nước thải kiềm-axit Q_{K-A} .

3- Xác định nồng độ C của mỗi loại nước thải, kg/m^3 .

Giá thành s làm sạch 1kg tạp chất sẽ là :

$$s = S / (Q_{Cr} \cdot C_{Cr} + 0,9 Q_{CN} \cdot C_{CN} + 0,43 Q_{K-A} \cdot C_{K-A}).$$

• Hiệu quả làm sạch và giá thành so sánh giữa các phương pháp làm sạch :

Phương pháp làm sạch	Hiệu quả làm sạch, %	Giá thành, đơn vị tiền/ m^3	Giá thành, đơn vị tiền/ kg
Làm sạch bằng hóa chất (trung hòa, khử, oxy hóa các chất vô cơ) và làm một phần chất hữu cơ	80-95	50-80	340-380
Lọc (tạp chất keo, hydroxyt, huyền phù)	50-90	30-80	20-50
Hấp phụ bằng than hoạt tính (các chất vô cơ và hữu cơ)	90-98	100-200	400-500
Trao đổi ion (các chất vô cơ, N, hợp chất chứa P)	80-92	60-200	360-500
Thẩm thấu ngược (siêu lọc) dùng cho chất vô cơ hòa tan.	65-95	50-300	10-20
Điện thẩm tích dùng cho các chất vô cơ và một phần các chất hữu cơ hòa tan	60-80	65-100	2-5
Chưng cất	90-98	200-500	100-200

Chú thích : Đơn vị tiền/ m^3 hay đơn vị tiền/kg ở đây chỉ có ý nghĩa để so sánh giá thành giữa các phương pháp, không phải giá thành tính bằng “đồng” Việt Nam.

Chương 22

AN TOÀN VÀ VỆ SINH CÔNG NGHIỆP TRONG XƯỞNG MẠ

22.1. AN TOÀN LAO ĐỘNG TRONG CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA

Xưởng mạ điện thuộc loại xưởng độc hại. Nhiều loại hóa chất được dùng cho sản xuất và trong quá trình sản xuất thường phát sinh ra các chất ở dạng khí, lỏng, rắn có hại đến sức khỏe con người. Có thể chia các yếu tố độc hại thành các nhóm theo bản chất tác dụng của chúng đến con người như sau :

- Tác dụng vật lý : tiếng ồn, rung động, siêu âm.
- Tác dụng hóa học : các chất độc hại dưới các dạng khác nhau.
- Tác dụng tâm sinh lý : nhiệm vụ phải làm, tư thế làm việc, nhịp độ và cường độ lao động.
- Điều kiện vi khí hậu : độ ẩm, nhiệt độ, chuyển động của không khí.
- Các yếu tố khác : dòng điện, khả năng cháy nổ, bụi mài và đánh bóng cơ ,...

Công nghệ mạ, phủ điện hóa thường gồm các phần chính sau :

- Chuẩn bị bề mặt trước khi mạ, phủ.
- Mạ, phủ.
- Hoàn thiện sau khi mạ, phủ.
- Pha chế dung dịch và các khâu phụ trợ khác.

Chuẩn bị bề mặt : Vật gia công có thể thực hiện bằng phương pháp cơ học (mài, đánh bóng, phun cát, phun nước, xóc, quay, rung ,...), hoặc hóa học hay điện hóa học (tẩy dầu mỡ, tẩy gỉ, tẩy bóng ,...). Gia công cơ học được tiến hành trên các thiết bị : máy mài , đánh bóng, máy phun cát, thùng quay, chuồng quay, máy xóc rung ,...

Các khâu mạ, phủ : Cũng như các khâu gia công hóa học và điện hóa học cho bề mặt ,... thường phải dùng các dung môi hữu cơ, các chất điện giải : axit, kiềm, xyanua, axit cromic. Trong các chất điện giải lại thường phải cho thêm các chất hữu cơ, các phụ gia đặc biệt : chất hoạt động bề mặt, chất ức chế ăn mòn , chất bóng ,... Vật gia công trong các bể được treo trên khung hoặc

đổ vào thùng quay. Vật gia công lần lượt được chuyển từ bể này sang bể khác trong dây chuyền công nghệ (thủ công hay tự động cũng vậy).

Các khâu pha chế và phụ trợ : Bao gồm các công việc pha chế và điều chỉnh dung dịch, chuyên chở dung dịch, tháo lắp vật gia công từ khung treo, thùng quay và từ bể, bảo dưỡng thiết bị điện ,...

Tất cả những điều kể trên ít nhiều đều có liên quan đến độc hại (bảng 22.1).

Đặc điểm nổi bật của công nghệ mạ phủ điện hóa là dùng một lượng lớn các loại hóa chất khác nhau. Trong đó có những loại hóa chất độc hoặc rất độc đối với sức khỏe con người. Đó là các chất axit, kiềm, dung môi hữu cơ, các kim loại nặng và các muối của chúng, các chất xyanua ,... Độc nhất đối với con người là thủy ngân, chì, crom, asen và các hợp chất của chúng, cũng như các hợp chất của xyanua, của photpho, các dung môi hữu cơ.

Bảng 22.1. Tính chất độc hại trong quá trình sản xuất của xưởng mạ, phủ

Các bước công nghệ	Tính chất độc hại
Gia công cơ học ở các bước chuẩn bị và hoàn thiện bề mặt	Công việc nặng nhọc, tốn nhiều sức lực và năng lượng; không khí nhiễm nhiều bụi kim loại , bụi bông, bụi silic ,...; nhiều tiếng ồn và rung động mạnh
Các bước chuẩn bị và hoàn thiện bằng hóa học và điện hóa, các bước mạ, phủ.	Tỏa chất độc hại vào không khí; tăng độ ẩm; tăng độ ồn, cường độ siêu âm; tăng khả năng nổ.
Các khâu pha chế và phụ trợ khác.	Tỏa chất độc hại vào không khí; tiếng ồn do máy chạy; công việc nặng nhọc, dễ mệt mỏi; phải chú ý an toàn điện.

Nồng độ giới hạn cho phép của các chất độc hại được quy định chặt chẽ trong các tiêu chuẩn nhà nước của từng quốc gia. Các bảng 22.2, 22.3 là những ví dụ về nồng độ cho phép của một số chất độc hại thường gặp trong các xưởng mạ, phủ điện hóa . Việt Nam cũng có các tiêu chuẩn nhà nước quy định về nồng độ các chất độc hại này (TCVN 5938-1995 và 5939-1995).

Tác hại của các chất này đến cơ thể con người như sau :

- Crom và các hợp chất crom : Các hợp chất độc hơn cả là các chất CrO_3 , Cr_2O_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ có hại cho gan, thận, hệ thống tiêu hóa, hệ thống tim mạch, da và các niêm mạc.

- Các xyanua KCN và NaCN dễ bị phân hủy trong không khí ẩm khi vật của CO_2 và tạo thành HCN. Axit HCN cũng có thể thoát ra khi nhỏ loại axit nào vào các dung dịch xyauna. Khi bị ngộ độc bởi hơi axit

HCN sẽ rất khó thở, tê liệt, khó ngủ, co giật, thậm chí ngừng thở và chết nếu quá nặng.

Bảng 22.2. Nồng độ tối đa cho phép của một số chất độc hại trong không khí

Chất độc hại	Giới hạn cho phép, mg/l	Chất độc hại	Giới hạn cho phép, mg/l
CrO ₃ và các hợp chất crom	0,0001	Dicloetan	0,05
Hơi xyanua	0,0003	Tricloetilen	0,05
H ₃ PO ₄	0,0003	Phenol	0,005
CO	0,02	H ₂ S	0,01
HCl	0,01	SO ₂	0,02
HF	0,001	N ₂ O ₃	0,005
HNO ₃	0,002	ZnO	0,005
H ₂ SO ₄	0,002	Hg, Pb	0,00001
Cl ₂	0,001	Xăng, dầu hỏa	0,3
CCl ₄	0,05	Amoniắc	0,02

- Các nitơ oxyt được tạo thành khi tẩy kim loại bằng HNO₃. Khi bị ngộ độc tức thời sẽ bị phù thũng, còn khi bị ngộ độc thường xuyên thì đường hô hấp trên và răng sẽ bị tổn thương.

- H₂SO₄ và khí SO₂ làm tổn thương các niêm mạc và đường hô hấp. H₂SO₄ làm bỏng da.

- Kiềm có tính ăn da rất mạnh : chúng ăn mòn da, mô tế bào, gây bỏng nặng tại đó.

Bảng 22.3. Nồng độ bụi tối đa cho phép trong không khí

Bụi	Nồng độ cho phép, mg/ m ³	Bụi	Nồng độ cho phép, mg/ m ³
Al, hợp kim Al, nhôm oxyt	2	Pb và hợp chất chì	0,01
Fe oxyt, hợp chất Fe và Mn	4	CrO ₃ , cromat hay bicromat	0,1
Cadimi, cadimi oxyt	0,1	Kẽm oxyt	5
Coban oxyt	0,5	Bụi kiềm (tính ra NaOH)	0,5
Mangan	0,3		
Kẽm và kẽm oxyt	0,5		

- Các hợp chất hydrocacbon clo-hóa có tác dụng gây mê, gây tổn hại trong cơ thể nhất là gan, gây tổn thương cho niêm mạc đường hô hấp và cho da.

- H_3PO_4 đặc biệt độc hại khi được đun nóng. Hít phải không khí lẫn chất này lâu, niêm mạc mũi sẽ bị teo dần, chảy máu mũi, rạn vỡ răng.

- Các dung môi như benzen, toluen, ... tác dụng lâu dài ở nồng độ vượt quá giới hạn cho phép sẽ gây ra các bệnh kinh niên làm rối loạn hệ thống tuần hoàn và hệ thống thần kinh, gây tổn thương cho thận và các nội tạng khác.

- Muối kền gây viêm niêm mạc mũi, gây bệnh eczema ở da; khi bị tác dụng lâu dài có thể sẽ mắc chứng hen suyễn.

- Đồng và hợp chất của đồng gây tác hại cho răng, niêm mạc, hại da, loét dạ dày.

- Các hợp chất của kẽm độc đối với niêm mạc mũi, răng, lợi.

- Bụi kim loại gây bệnh viêm da, eczema, viêm niêm mạc họng và mũi.

Khi thiết kế xưởng mạ và các phòng sản xuất, đặc biệt là phòng đặt các thiết bị công nghệ cần phải xét đến đặc điểm vi khí hậu của quá trình sản xuất điện hóa. Hợp lý nhất là bố trí xưởng mạ trong một toà nhà hai tầng. Tầng trên đặt tất cả các thiết bị phục vụ cho việc gia công sản phẩm từ phôi ban đầu đến lúc thành thành phẩm. Tầng dưới đặt quạt thông gió, đường ống dẫn khí, dẫn dung dịch, máy lọc, nguồn điện, thu gom nước thải, kho hóa chất, pha chế và xử lý dung dịch, máy làm lạnh, ... Chiều cao tối thiểu của các phòng tầng trên phải là 6m, của tầng dưới là 5m; diện tích phòng sản xuất phải đảm bảo ít nhất là 4,5 m²/ công nhân.

Cần tách riêng các phòng sản xuất với các phòng phụ trợ. Tách các bộ phận sản xuất có những đặc điểm khác nhau thành những gian riêng: gian tẩy axit và kiềm; gian oxyt hóa; gian mài - đánh bóng; gian tẩy dầu mỡ bằng dung môi hữu cơ; gian tẩy bằng siêu âm; gian đặt máy phun cát và thùng quay xóc; gian pha chế, xử lý dung dịch; gian mạ xyanua thủ công, ...

Tường nhà cần ốp bằng các vật liệu không hấp phụ các chất độc hại như gạch sứ, thủy tinh, ... Cần ốp gạch cao từ 2,8 đến 3,2 m kể từ mặt sàn. Sàn nhà phải làm bằng vật liệu không thấm ướt, bền với axit, kiềm, dung môi và các hóa chất khác, không trơn trượt. Sàn phòng mạ phải dốc về phía rãnh thoát nước, và không có chỗ nào đọng nước, tiện lợi cho việc vệ sinh, rửa nhà. Các bể tẩy axit cần lắp đặt sao cho chiều cao từ sàn đến miệng bể khoảng 0,6 - 0,85 m để công nhân không phải cúi thấp hoặc đứng cao người mỗi khi đưa hàng ra vào bể. Chỗ đứng thao tác cạnh bể và lối đi tại phòng mạ nên đặt bọc gỗ thưa để bảo vệ chân công nhân không luôn bị ướt át hoặc bị nhiễm lạnh.

Các phòng cần cao ráo thoáng đãng, đủ độ sáng (0,25 - 0,50 m² cửa sổ cho một công nhân), có quạt hút đẩy không khí. Khí và hơi bốc ra từ các bể

mạ, điện phân, cũng như bụi phát sinh từ các máy mài, đánh bóng phải có thiết bị hút cục bộ tại chỗ và nhờ quạt đưa ra ngoài hoặc qua thiết bị xử lý trước khi thải ra ngoài trời. Các bể tẩy dầu mỡ, tẩy gỉ và rửa nước nóng cũng nên đặt quạt thông gió cưỡng bức.

Khi thiết kế các hệ thống thông gió cho các bể mạ, bể tẩy, mài - đánh bóng, cần tuân theo các nguyên tắc sau :

- Trong cùng một hệ thống thông gió, các bể chứa dung môi hay dung dịch độc hại, dễ bay hơi (trichloetan, dicloetan, xyanua,...) cần được hút trước so với các bể khác, tức là đặt gần quạt hơn. Sau đó mới là các bể kiểm tẩy dầu mỡ,

- Các bể tẩy gỉ và các bể có tính axit dùng chung một hệ thống thông gió.

- Các bể kiềm và các bể xyanua dùng chung một hệ thống gió khác, độc lập với hệ trên.

- Máy mài - đánh bóng phải có chụp hút tại bánh mài và nối vào hệ thống hút khí có áp suất trung bình, đủ để hút được các hạt bụi kim loại đi. Cần có cửa thuận lợi để định kỳ làm sạch lòng ống dẫn khí.

- Chỗ nấu keo, nấu thuốc đánh bóng phải có hút thông khí.

- Máy chải phải có các trang bị thích hợp để ngăn bụi và nước bắn ra

- Các vật nhỏ nếu được làm sạch bằng phương pháp phun nước phải có thiết bị đồng bộ, đảm bảo về mặt an toàn lao động.

Việc **chống cháy nổ** trong xưởng mạ cần chú ý :

- Không để cho bọt của bể tẩy dầu mỡ điện hóa tích tụ thành lượng lớn trên mặt dung dịch vì dễ hình thành hỗn hợp nổ giữa hydro và oxy.

- Không để các tia lửa phát ra từ các máy mài bắn vào phốt vôi hoặc bụi bông đánh bóng.

- Hệ thống gió cho bể crom không được dùng chung với hệ thống gió cho các bể có hydrocacbon thơm hoặc các dung môi dễ cháy.

- Thiết bị hút gió từ các bể tẩy dầu mỡ bằng dung môi hữu cơ và từ các máy mài và đánh bóng cần phải tách riêng ra nhằm chống cháy.

22.2. BẢO HỘ LAO ĐỘNG TRONG XƯỞNG MẠ ĐIỆN

22.2.1. Tại phần chuẩn bị trước khi mạ

Khi gia công cơ cho các vật phẩm thường phát sinh bụi phốt, bụi kim loại, bụi bông. Tổng nồng độ bụi trong không khí nơi làm việc chỉ được phép tối đa là $5\text{mg}/\text{m}^3$. Vì vậy phải tổ chức hút bụi cho bộ phận này.

Máy mài, đánh bóng, máy phun cát, phun nước, máy rung, thùng quay xóc, cần phải thông gió cục bộ. Máy mài phải có chụp hút ngay tại

phốt mài. Lượng khí phải hút phụ thuộc vào tốc độ quay của phốt. Máy đánh bóng cũng phải có miệng hút ngay tại phốt bóng, lượng khí hút đi phải đạt $4 \text{ m}^3/\text{h}$ cho 1 mm đường kính phốt và tốc độ khí hút tại miệng hút phải đạt 3 m/s . Đối với phốt vải các con số trên sẽ phải là $6 \text{ m}^3/\text{h}$ và 4 m/s . Trước khi thải không khí lẫn bụi ra ngoài trời phải làm sạch nó, Ví dụ, bằng cyclon chẳng hạn. Không được làm việc với các máy mài, đánh bóng không có thiết bị thông gió.

Phòng làm sạch vật phẩm bằng cát phải cách ly khỏi các phòng khác. Làm sạch bằng cát phải được tiến hành trong các tủ kín hoặc trong các thiết bị bán tự động không cần người trực tiếp thao tác, và cần giữ độ ẩm thích hợp để hạn chế bụi bay ra ngoài. Khi bắt đầu làm việc cần chạy quạt hút trước một lúc; công nhân phải mặc đủ các trang bị bảo hộ rồi mới vào phòng. Bên trong các tủ làm sạch phải lót cao su tấm; bàn đặt vật gia công cũng phải phủ cao su.

Các thiết bị làm sạch bằng phun cát, phun nước cần được trang bị quạt hút cục bộ; các đồ gá vật gia công phải xoay tròn được trong quá trình làm sạch. Nạp vào hoặc thu lại cát hay bi, đóng hoặc mở khí nén, ... cần được cơ giới hóa.

Các thiết bị tẩy dầu mỡ, tẩy gỉ cũng cần phải thông gió cục bộ. Tẩy dầu mỡ bằng tricloetan nhất thiết phải có thiết bị chuyên dùng an toàn. Công nhân làm việc ở bộ phận tẩy gỉ phải được trang bị kính bảo vệ mắt, găng cao su, ống tay áo, yếm bằng cao su, áo chòang bằng vải không thấm ướt, mũ nhựa hoặc cao su. Không được đun nóng các dung dịch axit H_2SO_4 lên quá 60°C hoặc HCl lên quá 40°C . Trước khi làm việc ở các bể này cần bôi một lớp vazelin mỏng lên niêm mạc mũi, lên tay và mặt. Để tẩy đồng và hợp kim đồng trong HNO_3 hoặc hỗn hợp $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ nhất thiết phải tiến hành trong các tủ có hút khí.

Không được để tricloetylen tiếp xúc với kiềm đặc. Không được đổ axit HNO_3 lên dầm bào, mùn cưa, ...

22.2.2. Tại bộ phận mạ

Bộ phận mạ có nhiều hóa chất độc hại với sức khỏe con người như các dung dịch xyanua, kiềm, axit, dung dịch mạ crom và các muối kim loại khác, ...

Khi làm việc với các bể có tính độc hại cần tuân thủ các quy tắc sau: Chấp hành nghiêm chỉnh các chế độ quy định của tất cả các bước trong quy trình công nghệ. Cho quạt hút chạy trước 15 ph rồi mới bắt đầu làm việc với các bể độc hại, riêng với bể xyanua cần phải mở quạt trước 30 ph.

Làm việc ở bộ phận mạ phải mặc quần áo bảo hộ lao động, đội mũ nhựa hoặc caosu, đeo yếm và ống tay bảo hộ, đi găng caosu. Mỗi công nhân phải có kính bảo hộ và bình thở.

Để bảo vệ niêm mạc mũi, trước khi làm việc phải bôi vazelin.

Khi làm việc với các bể xyanua cần phải đặc biệt thận trọng. Tuyệt đối không để các dung dịch xyanua tiếp xúc với axit, nhất là các axit vô cơ. Chỉ những người có trách nhiệm mới được phép pha chế, điều chỉnh các dung dịch xyanua. Khi nghỉ việc tất cả các bể xyanua phải được đậy kín. Không khí bị nhiễm axit HCN sẽ có mùi hạnh nhân hắc, lúc ấy phải lập tức báo ngay cho người có trách nhiệm để kịp thời ứng phó. Đưa vật mạ vào bể xyanua phải thật nhẹ nhàng tránh để dung dịch bắn lên. Sau khi mạ xong từ bể xyanua phải rửa vật mạ thật kỹ cho kỹ hết dung dịch bám theo mới thôi. Xưởng ngừng làm việc phải vớt anot ra và ngâm vào bể nước. Khi cần làm vệ sinh các cầu treo cực nhất thiết phải tháo cầu ra khỏi bể để cọ rửa. Anot cần làm sạch phải rửa trước đã và chỉ cọ rửa ở trạng thái ẩm. Vật mạ rơi xuống đáy bể dùng nam châm để vớt ra, vật bằng đồng, đồng thau dùng vợt sắt cán dài để mò vớt. Các máng hút phải thường xuyên làm vệ sinh, ít nhất 1 lần/ tháng. Không bố trí những người bị thương tích ở da, bị bệnh ngoài da, bệnh dị ứng làm việc ở các bể độc hại.

22.2.3. Làm việc ở bộ phận siêu âm

Siêu âm được dùng cho các bể tẩy rửa bề mặt vật trước khi mạ hoặc dùng cho các bể mạ. Người phục vụ tại máy phát siêu âm hoặc bể có trường siêu âm sẽ chịu tác dụng có hại của dao động siêu âm, lâu ngày có thể bị giảm thính giác. Siêu âm còn tác động lên hệ thần kinh trung ương, gây mệt mỏi, hay cáu gắt, nhức đầu.

Máy phát siêu âm cần đặt riêng một phòng. Các máy siêu âm hiện đại có trang bị phần cách âm nên tốt hơn. Khi tháo dỡ vật gia công ra vào bể có trường siêu âm cần phải tắt trước máy phát siêu âm đã. Để giảm bớt tạp âm nên làm việc ở tần số dưới 22 kHz. Người vận hành máy siêu âm cần có các phương tiện phòng hộ cá nhân: dụng cụ át tiếng ồn hoặc chống ồn.

Phòng đặt máy phát siêu âm cần có biển báo ở ngoài, cho mọi người biết để tránh. Khi làm việc tại máy phát siêu âm trong phòng ít nhất phải có 2 người.

22.2.4. An toàn về điện và phòng hỏa

Trong các phòng của xưởng mạ thường có độ ẩm cao, nhiều tác nhân gây ăn mòn, nhiều thiết bị điện và dụng cụ dùng điện Vì vậy cần phải chú ý đến an toàn về điện và phòng chống cháy cho xưởng mạ.

Các thiết bị điện ; các máy móc khi sửa chữa hay vận hành, cọ xát có thể sẽ tích tĩnh điện ,... tất cả chúng đều phải được nối đất . Những bộ phận chuyển động , quay (bánh đai, trục quay, thanh truyền, khớp nối,...) của máy đều phải được che chắn, bảo vệ. Tuyệt đối không được gỡ bỏ các tấm ốp, nắp đậy,... bảo vệ máy phát siêu âm trong lúc đang vận hành và phải tiếp đất cho máy.

Để tránh cho công nhân khỏi nguy cơ bị điện giật, các xưởng mạ phải:

- Các thanh, giây dẫn điện phải đặt ở những chỗ khó chạm đến trong khi làm việc và phải sơn hay phủ màu sắc rõ ràng và phù hợp.

- Các thanh dẫn nếu buộc phải đặt gần các chỗ nóng (ống dẫn hơi, lò nung,...) thì phải cách nhiệt cho chúng.

- Các thanh dẫn điện nếu đặt phía dưới bề nhất thiết phải được che phủ bảo vệ cẩn thận.

- Chọn dùng các loại động cơ điện, thiết bị điện có chống ẩm tốt.

- Các bề điện phân phải cách đất tốt.

Phòng chống cháy cho xưởng mạ chủ yếu là tránh tạo ra các nguồn lửa trong xưởng, cách ly các chỗ đun nấu khỏi xưởng mạ. Luôn giữ nồng độ khí đốt, hơi nóng dưới ngưỡng cho phép. Các hóa chất dễ cháy phải được cất giữ ở một chỗ riêng với các điều kiện thích hợp. Cần thông gió cục bộ cho các máy mài, đánh bóng và cho các dung môi hữu cơ.

Phòng rửa và tẩy dầu mỡ không được đặt các thiết bị sưởi bằng khí hoặc bằng điện hoặc có ngọn lửa trần. Để tránh phát ra các tia lửa từ cầu dao điện, từ động cơ nổ, từ các thiết bị khởi động, từ quạt thông gió,... phải chọn dùng các loại chế tạo đặc biệt an toàn chuyên dùng cho các nơi này, nếu không phải cách ly chúng khỏi các phòng này.

Trong phòng làm việc không được cất giữ các loại dung môi hữu cơ.

22.2.5. Trang bị bảo hộ lao động cá nhân

Cần trang bị các phương tiện bảo hộ cá nhân đúng như các quy định hiện hành của nước ta cho từng đối tượng công nhân và đối tượng ngành nghề. Trong số các trang bị bảo hộ cá nhân cho công nhân mạ phải kể đến trước tiên là các phương tiện bảo vệ cơ quan hô hấp, mắt và da.

Để bảo vệ cơ quan hô hấp khỏi tác hại của khí và hơi độc hại (trừ loại rất độc hại) lẫn trong không khí khi có sự cố mà nồng độ của chúng chưa vượt quá 15 lần giới hạn cho phép thì có thể dùng mặt nạ phòng độc có bình lọc khí thích hợp. Có nhiều loại bình lọc khí khác nhau :

- Bình hấp phụ các chất hữu cơ.

- Bình hấp phụ các khí và hơi axit, các hợp chất hữu cơ clo hóa hay photpho hóa.

- Bình hấp phụ amoniac và hydrosulfua.
- Bình hấp phụ vụn năng (thích hợp cho công nhân mạ để bảo vệ cơ quan hô hấp).

- Bình hoạt động thời gian ngắn (chỉ dùng trong 1 - 2 ngày).
- Bình lọc bụi , hơi axit (HF, SiF₄, HCl, SO₂) và hơi kiềm, NH₃.

Tại phòng pha chế dung dịch, khi rót axit bốc khói, khi đập nhỏ các cục CrO₃ hoặc kiềm rắn phải đeo mặt nạ . Khi làm việc với các hóa chất đặc, với máy mài - đánh bóng cần bảo vệ mắt bằng kính bảo hộ. Có nhiều loại kính bảo hộ, phải chọn dùng cho phù hợp : kính bảo vệ thường; kính bảo vệ kín khí thông hơi một chiều; kính kín khí thông hơi hai chiều .

Để bảo vệ mắt và mặt chống dung dịch nổ bắn vào nên đeo mặt nạ chắn trong suốt (giống mặt nạ hàn) bền hóa . Để bảo vệ da cần mặc quần áo bảo hộ , yếm, găng, tay áo, mũ bảo hộ lao động bằng vật liệu bền hóa. Ngoài ra cần bôi kem , vazelin ,... để bảo vệ niêm mạc mũi, da mặt, da tay.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Minh Hoàng. Kỹ thuật mạ điện. ĐHBK, Hà Nội, 1996.
2. Trần Minh Hoàng. Kỹ thuật mạ điện. ĐHBK, Hà Nội, 1982.
3. Trần Minh Hoàng. Phương pháp thiết kế xương mạ điện. NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1998.
4. Trần Minh Hoàng, Nguyễn Văn Thanh, Lê Đức Tri. Sổ tay mạ điện. ĐHBK, Hà Nội, 1978.
5. Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 3832-1983; TCVN 5938-1995; TCVN 5939-1995; TCVN 5945-1995.
6. M.D. Dasoian, I.Ia. Palmskaia, E.V. Sakharova. *Technologia Electrokhimicheskic Pacruchi. Masinostroenie*, Leningrad, 1989.
7. A.M. Ginberg. *Ingenhernaia Galvanotechnica v Pribostroenhi. Masinostroenie*, 1977.
8. K.M. Vansovskaia, G.A. Volianhuc. *Promuslennaia Galvanoplastica. Leningrad*, 1986.
9. P.M. Viacheslavov. *Electrolytichescos Osazdenhie Splavov. Leningrad*, 1986.
10. Galvano-Organo. *Traitements de Surface*. 4.1991. N° 615.
11. R. Brugger. *Le Nickelage Electrolytique*, Edition BPI. Paris 8°. 1971.
12. D. Pletcher, F.C. Walsh. *Industrial Electrochemistry*, Blackie Academic & Professional, 2nd Edition. 1990.
13. J.K. Dennis, T.E. Such. *Nickel and Chromium Plating. Butterworths*, 1986.
14. F.A. Lowenheim. *Modern Electroplating. The Electrochemical Society*, 3rd Edition, 1980.
15. Y. Okinaka, T. Osaka. *Electroless Deposition Processes. VCH, Weinheim*, 1994.

Pgs, Pts TRẦN MINH HOÀNG

CÔNG NGHỆ MẠ ĐIỆN

Chịu trách nhiệm xuất bản :

Pgs, Pts TÔ ĐĂNG HẢI

Biên tập

NGUYỄN KIM ANH

Vẽ bìa

HƯƠNG LAN

6.6 C4.5 1180 - 102 - 97
KHKT - 98

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

70, Trần Hưng Đạo - Hà Nội

In 1500 bản khổ 16x24cm tại Nhà In Bưu Điện

Số xuất bản: 1180 - 102, ngày 16/5/1998.

In xong và nộp lưu chiểu: 6/1998.